ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 MAI 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Au nom de M. Verschaffel, Directeur de l'Observatoire d'Abbadia, M. le Secrétaire perpétuel présente l'Ouvrage suivant :

Observatoire d'Abbadia. Catalogue de 13532 étoiles comprises entre +5°15' et -3°15' (zone photographique d'Alger), observées en 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, réduites à 1900,0.

Les positions conclues sont le résultat de 63400 observations faites à l'Observatoire d'Abbadia. Le Catalogue a pour base les étoiles fondamentales de Newcomb. L'équation de grandeur a été ramenée à un seul observateur. La précision obtenue pour les positions des étoiles peut être indiquée par l'erreur probable qui affecte les positions. En moyenne, l'erreur probable qui affecte la coordonnée en ascension droite est inférieure à \pm 0°,015, et en déclinaison, inférieure à \pm 0°,018.

HYDROLOGIE. — Le fluor dans les eaux douces. Note de MM. Armand Gautier et P. Clausmann.

Nous avons établi que le fluor, à des doses très diverses et sous au moins deux formes distinctes, fait partie de tous nos organes où il contribue à fixer le phosphore ('). Il s'introduit dans l'économie par l'alimentation et les eaux potables.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 158, p. 161 et suiv.

Sur la présence du fluor dans les eaux douces on ne sait rien, et fort peu de chose sur le fluor des eaux minérales.

La détermination de cet élément dans les caux est cependant intéressante : non seulement elle peut nous renseigner sur le rôle que ces eaux sont aptes à jouer comme reconstituants des tissus, mais aussi et à un tout autre point de vue, elle nous permet de suivre la dispersion du fluor depuis son origine, dans les terrains éruptifs, jusque dans les diverses couches géologiques où les eaux peuvent soit le dissoudre, soit l'introduire.

Les rares essais de recherche ou de dosage du fluor dans les eaux douces ou minérales sont restés jusqu'ici insuffisants ou infidèles parce qu'il s'agit le plus souvent de déterminer 1^{mg} à 2^{mg}, ou moins, de fluor par litre. Nous avons établi que notre méthode permet de doser avec certitude le dixième de milligramme, et moins encore si l'on suit exactement les règles indiquées (¹).

Nous rappelons que cette méthode est fondée, en principe, sur l'observation que, lorsque le fluor est, ou a été mis, en solution neutre ou légèrement alcaline en présence des sulfates, qu'on ajoute s'il en est besoin, le chlorure de baryum entraîne dans le précipité qui se forme la totalité du fluor dissous. Dans les eaux richement sulfatées, on doit remplacer l'entrainement barytique par une précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien qui s'empare aussi de tout le fluor. Après évaporation complète de la liqueur, y compris son précipité, on lave le résidu à l'eau alcoolisée, et la partie insoluble est introduite dans un vase d'or spécial pouvant se clore hermétiquement. Dans ce vase, l'attaque par l'acide sulfurique concentré dégage l'acide fluorhydrique, généralement mélangé d'acide fluosilicique; ces vapeurs acides sont absorbées par de la potasse caustique humectée d'eau, contenue dans une cupule suspendue dans le vase d'or bien fermé. Le fluorure, mêlé de fluosilicate potassique, ainsi formé est ensuite dissous après ébullition, neutralisation, addition de sel ammoniac, enfin filtration pour séparer la silice provenant de la décomposition du fluosilicate. La solution du fluorure alcalin, cette fois exempte de tout autre acide, est additionnée de sulfate sodique et de chlorure de baryum. Le précipité de sulfate fluoré, bien lavé, est enfin introduit dans un creuset spécial de platine, pouvant se clore exactement, où on l'attaque, à chaud, par de l'acide sulfurique pur. L'acide fluorhydrique dégagé réagit dans le creuset même sur de la poudre de cristal mouillée d'eau placée dans une nacelle suspendue dans le creuset et refroidie. Le fluorure de plomb qui se forme est ensuite

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 154, p. 1469, 1670 et 1753.

enlevé au cristal grâce à une solution aqueuse de chlorate de potasse; dans cette liqueur on précipite enfin le plomb à l'état de sulfure colloïdal que l'on dose au colorimètre.

Nous avons établi que cette méthode est très exacte et qu'elle n'est pour ainsi dire pas limitée dans sa sensibilité (').

C'est ainsi qu'ont été exécutés les nombreux dosages de fluor dans les eaux de fleuve, de rivière et de source objets de ce Mémoire, et, comme on le verra plus tard, dans un grand nombre d'eaux minérales.

Toutes les eaux examinées: eaux de source ou de rivière, eaux minérales, eaux de mer, eaux volcaniques, etc., ont été recueillies directement par nous, ou nous ont été envoyées par des personnes en qui nous pouvons avoir pleine confiance. Aucune n'a été empruntée au commerce.

Lorsqu'elles contenaient du sable, ou qu'elles étaient troubles, ces eaux étaient au préalable soigneusement filtrées, au besoin sur biscuit de porcelaine (2).

I. - EAUX DE FLEUVES ET DE RIVIÈRES.

Comme le fluor de ces eaux a généralement pour origine les terrains primitifs, métamorphiques ou éruptifs, et que le fluor d'abord dissous peut disparaître (nous l'avons établi par expérience directe) au contact du calcaire, nous indiquons ici sommairement, à propos de chaque fleuve ou rivière, la nature des terrains que traversent ces cours d'eau depuis leur source jusqu'au lieu de puisement.

Nous donnons aussi, en chaque cas, la date (3) et le lieu où l'eau a été recueillie, ainsi que le nom de la personne qui nous l'a envoyée. Les quantités de fluor sont toujours exprimées en milligrammes.

ALLIER. — Cette rivière sort de terrains à granulites, traverse des granites et gneiss, puis, sur un long parcours, des terrains de sédiment quaternaire, terrains toujours calcaires. — Eau recueillie le 25 juin 1911, au lieu dit Paccage blanc, en amont de Vichy (Allier). Envoi de M. le Dr Linossier.

Fluor par litre: 0,020

⁽¹⁾ La sensibilité de la méthode est pour ainsi dire indéfinie pour les eaux, leur concentration à sec permettant de fixer sur le sulfate de baryum qu'on y précipite autant de fluor que l'on veut et la partie restant dissoute dans l'eau alcoolisée étant presque nulle et constante.

⁽²⁾ Ces eaux ont été généralement expédiées dans des bouteilles de verre, quelquefois de gutta-percha. Nous nous sommes assurés que le séjour dans le verre ne modifie pas la quantité de fluor.

⁽³⁾ L'eau de fleuve varie avec les saisons; l'eau des sources minérales peut varier après les séismes.

ARVE. - Petite rivière torrentueuse sortant des glaciers du Mont Blanc, recevant les eaux sauvages ayant traversé les granits, schistes, micaschistes et gneiss. Eau recueillie le 8 juillet 1911, par M. le professeur P. Guye, à 6km en amont du point où l'Arve se jette dans le Rhône, et avant les agglomérations de Genève. Fluor par litre: 0,047 (1)

AUDE. - Ce fleuve côtier sort du massif granitique du Carlitte (Pyrénées-Orientales), parcourt ensuite le crétacé inférieur, l'éocène et le quaternaire. Recueillie par Gaston Gautier, le 2 juin 1911, en amont de Coursan (Aude). Fluor par litre: 0.102

CADI. - Affluent torrentueux de la Têt (Pyrénées-Orientales), il sort du massif à granits, micaschistes et gneiss du Canigou, Eau recueillie (après un parcours de 20km environ depuis son origine) à 650m d'altitude, entre Villefranche-de-Conflans et Le Vernet, le 15 juin 1911, par G. Gautier. Fluor par litre: 0,480

GARONNE. — Cette eau (avec l'Ariège qu'elle reçoit avant Toulouse), sort des granits des Pyrénées et parcourt ensuite des terrains jurassique, liasique et quaternaire. Eau recueillie le 27 juin 1911 en plein fleuve, à 1km en amont de Toulouse (Haute-Garonne), par le professeur Alloy. (Quelques orages les jours précédents). Fluor par litre: 0,180

HÉRAULT. — Cette eau sort d'un massif jurassique, puis traverse les terrains quaternaires. Eau puisée près Agde (Hérault) par M. Cellier, pharmacien, en juin 1911. Fluor par litre: 0,045

ISÈRE. — Elle sort de terrains carbonifères ou schisteux à pyroxènes et granulites, puis parcourt le quaternaire. Eau puisée au milieu de la rivière, un peu en amont de Grenoble, par le professeur Recoura, le 21 juin 1911. Fluor par litre: 0,110 (2)

LOIRE. - Elle parcourt des terrains jurassiques puis quaternaires. Eau prélevée au milieu du fleuve, à Saint-Georges, à 3km en aval de Tours (Indre-et-Loire) par le Dr Bondouy, en juin 1911. Fluor par litre: 0,233

MARNE. - Cette rivière parcourt successivement le jurassique, le crétacé, l'éocène et l'oligocène. Eau recueillie au milieu de la rivière le 7 juin 1911, par M. P. Clausmann, entre Bry-sur-Marne et le Perreux, avant Paris; par beau temps. Fluor par litre: 0,340

⁽¹⁾ Une prise de cette eau, du 10 juillet 1911, faite par M. P. Guye à 200^m ou 300^m en amont du confluent de l'Arve et du Rhône, mais en aval des égouts de Genève, nous a donné: fluor par litre omg, 540.

On fera remarquer ici, pour tous les chiffres relatifs au fluor, que les troisièmes décimales sont arbitraires et résultent uniquement du calcul.

⁽²⁾ L'Isère avant Grenoble recoit sur 30km à 40km les eaux résiduaires de plusieurs papeteries.

OISE. — Cette rivière parcourt les terrains cambrien, dévonien, crétacé, éocène. Eau recueillie le 19 juin 1911 par M. P. Clausmann, en pleine rivière, à Mériel (Seine-et-Oise). (Il était tombé les jours d'avant d'assez fortes pluies.)

Fluor par litre: 0,148

RHIN. — Arrivé à Bâle, ce fleuve a parcouru des terrains à protogyne, les marnes irisées, le muschelkalk, le jurassique et le quaternaire. L'eau analysée avait été recueillie le 23 juin 1911 près le pont Saint-Jean à Bâle, après des orages, par le professeur H. Rupe. Fluor par litre : 0.140

RHONE. — Cette eau avait été puisée au bac Sainte-Claire, en amont de Lyon, bien au-dessus du confluent de la Saône. Le Rhône traverse d'abord les granits et les marnes irisées, puis le crétacé, le jurassique et le quaternaire. Envoyée par M. le professeur Guillemard le 3 juillet 1911.

Fluor par litre: 0,210

SAONE. — Elle traverse les marnes irisées, les grès bigarrés et le carbonifère avant Villefranche, où elle a été puisée, en amont du pont de France, le 3 juillet 1911, par le professeur Guillemard. Fluor par litre: 0,460

SEINE. — La Seine parcourt, depuis son origine, les terrains jurassique, crétacé et quaternaire, jusqu'à Paris. Elle a été puisée au milieu du fleuve, en amont de Juvisy, le 21 juillet 1911, par M. P. Clausmann.

Fluor par litre: 0,145

VILAINE. — Cette rivière traverse des terrains granulitiques et granitiques anciens, puis les gneiss et micaschistes du silurien, jusqu'à Rennes (Ille-et-Vilaine). L'eau examinée avait été puisée à 25^{km} en amont de cette ville, un peu avant Châteaubourg, par le professeur Damany, juin 1911.

Fluor par litre: 0,600

II. - EAUX DE GLACIERS ET DE SOURCES.

A. Eaux de glaciers. — Nous n'avons examiné de ces eaux que celles de l'Arve et du Cadi, qui recueillent principalement les eaux des torrents originaires des glaciers ou des neiges des Alpes ou des Pyrénées, mais qui se mélangent aussi aux eaux de ruissellément des pluies qui tombent sur les versants du mont Blanc et du Canigou.

On a parlé plus haut (p. 1392) de la teneur en fluor de ces deux eaux.

B. Eaux de lacs et de source. — L'étude, au point de vue du fluor, des eaux de rivière ou de fleuve, nous dispensait de nous étendre sur les eaux de lacs. Pour celles de sources d'eaux potables, nous nous sommes bornés à examiner deux cas seulement : celui où ces eaux sont originaires des ruis-

sellements des pluies sur les calcaires ou qui surgissent de terrains calcaires, et celui où ces sources jaillissent du terrain primitif, ou n'ont coulé que sur des sols granitiques, des gneiss, schistes, etc., à peu près dénués de tout calcaire.

- a. Eau du Lac Léman. Recueillie le 8 juillet 1911, par M. le pro-, fesseur Guye, en amont des jetées de la rade de Genève. Temps sec depuis 8 jours; $t = 20^{\circ}$. Fluor par litre: moins de 0,010
- b. Eau de la Vanne. Ces eaux qui sortent du calcaire de Bourgogne, circulent à travers un très long aqueduc en maçonnerie de ciment avant d'être distribuées à Paris. Eau puisée par nous aux robinets de la ville, le 13 juin 1911. Fluor par litre: 0,127
- c. Eau d'Évian (Haute-Savoie). On peut placer ici l'eau d'Évian, excellente eau de table bicarbonatée calcique légère. On en reparlera à propos des eaux faiblement minéralisées (Source Cachat).

 Fluor par litre: 0,185
- d. Sources de terrains primitifs. Eaux de la Minette et de la Loisance distribuées à la ville de Rennes (Ille-et-Vilaine), recueillies à l'entrée des réservoirs de la ville par M. le professeur Damany, le 10 juillet 1911.

 Fluor par litre: 0,520

De ces constatations il résulte que :

1º Aucune des eaux potables, par nous analysée, de source ou de rivière, ne contient au delà de ome, 600 de fluor par litre. Comme on le verra, quand il s'agit d'une eau minérale, froide ou chaude, cet élément dépasse assez généralement, et souvent beaucoup, le milligramme.

2º Les eaux de terrains calcaires (jurassique, crétacé, tertiaire, etc.) sont moins riches en fluor que celles fournies par les terrains primitifs (granits, granulites, schistes, gneiss, etc.). Comparez les eaux de la Vanne, de l'Hérault, du lac Léman, à celles des sources de la ville de Rennes, à celles de la Saône et de la Vilaine.

3° Les eaux qui sortent de terrains primitifs, riches en fluor à leur source, s'en appauvrissent d'autant plus qu'elles parcourent ensuite une plus grande étendue de terrains calcaires. (Cas de l'Allier, de l'Isère et de l'Aude, comparés aux eaux de Cadi, de la Saône et de la Vilaine).

Nous avons annoncé plus haut et nous établirons plus tard, que le carbo-

nate de chaux, surtout s'il est mélangé de phosphate (comme c'est le plus souvent le cas dans les terrains calcaires), enlève le fluor aux solutions même très étendues de fluorures solubles.

4° A Paris, les eaux potables ordinaires apportent, par jour, à chaque individu o^{mg},12 environ de fluor ou o^{mg},25 de fluorure de calcium : c'est le quart de ce qu'un homme perd par ses fèces et ses urines. L'exfoliation épidermique en dépense beaucoup plus. La majeure partie du fluor provient des aliments solides.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur une nouvelle classe de substances azotées : les cétisocétimines. Note de MM. Charles Moureu et Georges Mignonac.

Les cétimines R-C-R', que nous avons fait connaître dernièrement, $\stackrel{\parallel}{N}H$

et pour lesquelles nous avons indiqué un mode d'obtention aussi simple qu'avantageux ('), sont les unes stables et les autres instables. Celles où le carbone du groupement fonctionnel — C — n'est lié à aucun atome de car-

bone porteur d'hydrogène, telle la diphénylcétimine C⁰H⁵ - C - C⁶H⁵,

paraissent se conserver indéfiniment (2). Par contre, les cétimines où 12t de carbone porteur d'hydrogène est directement rattaché au carbone

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 156, 16 juin 1913, p. 1080. — Depuis notre Communication, nous avons eu connaissance d'une étude de M. E.-M. Bellet (Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy, 15 février 1913, p. 59), qui, en faisant agir le chlorure de cyanogène gazeux sur le bromure de paratolylmagnésium et traitant ensuite, avec précaution, le produit de la réaction par l'eau chlorhydrique, a obtenu un « produit halogéné », hydrolysable avec formation de p-p-diméthylbenzophénone, qu'il a considéré avec raison comme étant « vraisemblablement le chlorhydrate de l'imine répondant à la constitution R C = NH. HCl ». Tout dernièrement (Comptes rendus, t. 158, 16 février 1914, p. 459), MM. V. Grignard et E.-M. Bellet ont confirmé que nos cétimines prenaient bien naissance dans les réactions du chlorure de cyanogène analogues à celle précédemment observée sur le bromure de paratolylmagnésium. Nous rappellerons, en outre, que MM. A.-E. Tchitchibabine et V.-I. Koriaguine (Journ. Soc. phys. chim. russe, t. LXV, p. 1823-1829), ont appliqué avec succès notre réaction, ainsi que notre mode opératoire, à la préparation de trois dinaphtylcétimines.

⁽²⁾ A l'abri de l'humidité (qui les hydrolyserait lentement).

du groupement fonctionnel, telle la phényléthylcétimine

$$C^6 H^5 - C - CH^2 - CH^3,$$
 NH

se colorent peu à peu en jaune de plus en plus intense, tandis que du gaz ammoniac est mis en liberté. Déjà très net dès la température ordinaire, le phénomène s'accélère notablement sous l'influence de la chaleur. Nous avons reconnu qu'il se forme, dans cette réaction, une substance particulière, qui résulte de la condensation de 2^{mol} de cétimine, avec élimination de 1^{mol} d'ammoniac. Exemple :

$${}_{2}\,\mathrm{C}^{6}\,\mathrm{H}^{5} - \mathrm{C} - \mathrm{CH}^{2} - \mathrm{CH}^{3} = \mathrm{C}^{18}\,\mathrm{H}^{19}\,\mathrm{N} + \mathrm{NH}^{3}.$$

Les corps qui prennent ainsi naissance constituent une classe nouvelle de composés azotés. Nous proposons, pour les désigner, le nom de cétisocétimines, qui rappelle leur constitution telle qu'elle découle de nos recherches.

Dans la présente Note, nous préciserons la notion de cétisocétimine en étudiant un type simple de ces nouvelles substances : la cétisocétimine de la phényléthylcétimine.

Cétisocétimine de la phényléthylcétimine. — a. Préparation:

On chausse la phényléthylcétimine, au bain d'huile, vers 115°, dans un courant d'hydrogène pur et sec. Le gaz ammoniac est entraîné à mesure qu'il se produit; on le recueille dans de l'acide chlorhydrique. Au bout de 10 heures, la transformation de 125 de cétimine est en majeure partie accomplie, comme en témoigne la quantité d'ammoniac dégagée. On sépare aisément, par un seul fractionnement dans le vide, la cétimine qui a pu rester intacte de la cétisocétimine, grâce à l'écart notable des deux points d'ébullition.

b. Propriétés. — La cétisocétimine distille à $158^{\circ}-158^{\circ}$, 5 sous 2^{mm} , 5; à $171^{\circ}-172^{\circ}$ sous 6^{mm} . C'est une huile jaune verdâtre, épaisse et très visqueuse, sensiblement inodore; $D_{4^{\circ}}^{30^{\circ},5}=1,0272$; $n_{2}^{30^{\circ},5}=1,5986$. Le corps absorbe énergiquement le brome. Il subit, sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu, déjà à froid et plus rapidement à chaud, un dédoublement caractéristique : il y a formation de 1^{mol} d'ammoniac et de 2^{mol} de phényléthylcétone :

$$C^{18}H^{19}N + 2H^2O = NH^3 + 2C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^3$$
 (1).

⁽¹⁾ La même hydrolyse s'effectue aussi sous l'influence de l'eau pure, mais très lentement.

La réaction est d'une grande netteté.

Voici, à titre d'exemple, les détails d'une expérience: 18,866 de cétisocétimine ont été chauffés avec 40cm² d'acide chlorhydrique au dixième, au bain-marie bouillant, pendant 2 heures; le mélange étant refroidi, on a extrait la cétone par agitation à l'éther, et, après décantation et dessiccation de la liqueur éthérée et finalement évaporation de l'éther, on a obtenu un résidu, constitué par la cétone pure, qui pesait 18,936, alors que le poids théorique était 18,99; d'autre part, la liqueur chlorhydrique, évaporée à siccité, a donné un résidu (chlorure d'ammonium) de 08,206, la quantité théorique étant 08,199.

c. Constitution. — 1. On voit par là que le dédoublement hydrolytique du produit en 1^{mol} d'ammoniac et 2^{mol} de cétone s'effectue quantitativement. Partant de cette donnée, quelle peut être sa constitution chimique?

Les deux formules suivantes permettent de se rendre aisément compte de la réaction d'hydrolyse :

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$NH$$

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$(II).$$

Avec le schéma (I), on aurait, successivement :

$$\begin{array}{c} C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}\\ NH & +H^{2}O = C^{6}H^{5}-C\left(OH\right)=CH-CH^{3}\\ C^{5}H^{5}-C=CH-CH^{3}\\ NH^{2}\\ +C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}+NH^{3}\\ NH^{2} \end{array}$$

(2)
$$C^6H^5 - C = CH - CH^3 + H^2O = C^6H^5 - C(OH) = CH - CH^3 + NH^3$$

(soit $C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^3$);

et, avec le schéma (II):

Quant au mécanisme de la formation de la molécule de cétisocétimine, on le concevrait aisément, dans les deux cas, en admettant que la cétimine génératrice peut exister sous deux formes tautomériques :

$$C^6H^5-C-CH^2-CH^3$$
 $C^6H^5-C=CH-CH^3$ NH^2 NH^2 Isocétimine.

Dans l'hypothèse de la formule (1), il y aurait élimination d'ammoniac entre 2^{mol} d'isocétimine :

$$C^{6} H^{5} - C = CH - CH^{3}$$

$$NH^{2}$$

$$NH^{2}$$

$$C^{6} H^{5} - C = CH - CH^{3}$$

$$C^{6} H^{5} - C = CH - CH^{3}$$

$$C^{6} H^{5} - C = CH - CH^{3}$$

Avec la formule (II), l'élimination d'ammoniac se ferait entre 1^{mol} de cétimine vraie et 1^{mol} d'isocétimine :

$$C^{6}H^{5}-C-CH^{2}-CH^{3}$$

$$NH$$

$$NH^{2}$$

$$C^{8}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

Ainsi, dans les deux cas, l'hydrolyse de la cétisocétimine, ainsi que sa formation (2), se comprennent sans difficulté.

La cétimine vraie se tautomérise ensuite en isocétimine.

⁽²⁾ Cette formation par condensation rappelle celle qu'on observe en réduisant, par la méthode catalytique au nickel, les nitriles (Sabatier et Senderens, Comptes rendus, t. 140, 1905, p. 482) et les oximes (Mailhe, Comptes rendus, t. 140, 1905, p. 1691 et t. 141, 1905, p. 113). L'amine primaire est toujours accompagnée d'une forte proportion d'amine secondaire et même de petites doses d'amine tertiaire, qui ont

Laquelle des deux formules convient à notre produit? On voit qu'il s'agit, en définitive, de savoir si de l'hydrogène est fixé à l'azote de la molécule. Étant donnée l'évidente fragilité, dans l'un et l'autre cas, de la partie de la molécule qui comprend l'azote et son voisinage immédiat, nous ne pouvions songer à utiliser les réactifs usuels : chlorures d'acides, acide azoteux, etc., qui ne l'eussent sans doute pas respectée. Nous avons réussi à trancher la question par l'emploi du réactif de Grignard.

Louis Meunier (¹) a montré que l'aniline CºH⁵NH² et la méthylaniline CºH⁵NHCH³ fournissent, quand on les traite par l'iodure d'éthylmagnésium C²H⁵MgI, un dégagement régulier de gaz éthane C²H⁶, par substitution, dans les groupements — NH² et — NH, du résidu MgI à l'hydrogène (lequel se porte sur C²H⁵ en donnant C²H⁶), et qu'au contraire la diméthylaniline C⁶H⁵.N(CH³)², dans les mêmes conditions, ne donne lieu à aucun dégagement de gaz.

Nous avons reconnu, en expérimentant sur un grand nombre d'amines (²), qu'il y avait là le principe d'une excellente méthode pour reconnaître, dans les composés azotés, la présence ou l'absence d'hydrogène à l'azote. Or, en traitant notre cétisocétimine par le bromure d'éthylmagnésium C²H³MgBr, nous n'avons constaté aucun dégagement gazeux (tandis que la cétimine génératrice, elle, dégage, sous l'action du même réactif, une molécule d'éthane par molécule traitée). La cétisocétimine ne porte donc pas d'hydrogène à l'azote, et il en résulte que c'est le schéma (II) qui représente sa véritable constitution (³).

2. Le groupement fonctionnel est ainsi :

pris naissance aux dépens de l'amine primaire et avec élimination d'ammoniac; exemples :

$${}_{2}C^{2}H^{5}NH^{2} = (C^{2}H^{5})^{2}NH + NH^{3},$$

 $(C^{2}H^{5})^{2}NH + C^{2}H^{5}NH^{2} = (C^{2}H^{5})^{3}N + NH^{3}.$

(1) Comptes rendus, t. 136, 1903, p. 759.

(2) Ce travail fera de notre part l'objet d'une prochaine communication.

⁽³⁾ Les mécanismes correspondants, pour le mode de formation et pour l'hydrolyse, ont été exposés plus haut,

On voit qu'il renferme à la fois le résidu de groupement cétimine vraie (III) et celui de groupement isocétimine (IV) :

$$(III) \begin{array}{c} -C - \\ \parallel \\ N \\ 1 \end{array} \qquad (IV) \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ -C = \end{array}$$

et cela justifie la dénomination cétisocétimine que nous avons choisie.

La cétisocétimine qui dérive de la phényléthylcétimine prendra ainsi le nom de diphényléthyléthylidène-cétisocétimine

$$C^{6}H^{5}-C-CH^{2}-CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

Diphényléthyléthylidène-cétisocétimine.

On remarquera que le groupement fonctionnel cétisocétimine n'est autre que celui de la pyridine, lequel, sous la forme annulaire, s'écrit

$$-\frac{1}{C}$$
 $\frac{1}{C}$ $-$

La pyridine serait donc une cétisocétimine; et si, cependant, elle est très stable, à la différence des cétisocétimines que nous avons préparées, c'est, sans doute, parce que le groupement fonctionnel fait ici partie constitutive d'un noyau cyclique (¹).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur la mobilité de la potasse dans les tissus végétaux. Note de MM. L. Maquenne et E. Demoussy.

Lorsqu'un composé minéral, dissous dans l'eau d'alimentation, pénètre dans les tissus d'une plante, il s'y partage ordinairement en deux parties,

(¹) On sait, en effet, que certains groupements fonctionnels, instables en chaîne ouverte, sont stables en chaîne fermée. Le groupement instable des énols — C=,

ÓН

par exemple, n'est autre, quand il fait partie d'un noyau cyclique, que celui des phénols. De même, le groupement — C =, qui, dans les chaînes ouvertes, est aisément

hydrolysable avec élimination d'ammoniac, résiste aux agents d'hydrolyse en noyau cyclique, où il constitue le groupement des anilines, qui sont ainsi des isocétimines.

l'une qui reste inaltérée ou garde une forme comparable à son état initial, l'autre qui entre en combinaison avec les principes élaborés, formant ainsi une série de complexes dans lesquels l'élément minéral se trouve plus ou moins dissimulé: c'est le cas bien connu du fer, d'une partie de l'acide

phosphorique, de l'iode, etc.

Nous avons pensé qu'on pourrait peut-être différencier ces deux ordres de principes mieux que par un simple épuisement à l'cau en profitant de ce que les uns, de nature saline, sont nécessairement hydrolysables ou ionisables, tandis que les autres ne le sont pas ou ne le sont que difficilement, et c'est en vue d'établir cette distinction que nous avons soumis un certain nombre de plantes à l'action du courant électrique; la plus ou moins grande vitesse de déplacement de la matière minérale observée sous cette influence pouvant d'ailleurs donner une indication sur celle du transport qui s'effectue normalement par diffusion dans les tissus végétaux.

Les expériences ont porté, soit sur des feuilles isolées (rhubarhe, iris), soit sur des rameaux feuillus pesant de 50° à 100°. Dans ce dernier cas le meilleur dispositif consiste à introduire le rameau dans une cloche à douille renversée et à l'y fixer par l'intermédiaire d'un bouchon fendu, garni de cire molle. On remplit la cloche d'eau distillée, on fait plonger l'extrémité inférieure de la tige dans un petit vase également rempli d'eau distillée et, au moyen de conducteurs en platine immergés dans les deux masses liquides, on fait passer le courant. Il faut opérer sous une tension de 40 à 110 volts, suivant la résistance du circuit, et avec une intensité voisine de 2 ou 3 milliampères par centimètre carré de section de tige ou de pétiole.

Il est nécessaire, enfin, de faire passer un courant d'air continu dans l'eau où plongent les feuilles, pour assurer leur libre respiration et éviter leur envahissement par les organismes anaérobies qui, autrement, ne man-

queraient pas de se développer dans un pareil milieu.

Dans ces circonstances il ne se produit aucune altération visible du parenchyme et nous avons pu maintenir ainsi en expérience pendant plusieurs jours, sans les noircir, des feuilles d'Aucuba qui sont pourtant, comme on le sait, extrêmement sensibles à tous les traumatismes.

Déjà au bout d'une journée l'eau qui baigne les feuilles et celle où plonge la tige présentent une réaction sensible au papier de tournesol : alcaline vers la cathode, acide à l'anode; après 2 à 4 jours, temps qu'il n'est pas prudent de dépasser si l'on tient à conserver les tissus intacts, on évapore les solutions et on les soumet à l'analyse. Nous ne nous occuperons ici que de la liqueur recueillie à l'électrode négative, c'est-à-dire de celle qui contient tous les éléments métalliques mobiles de la plante.

Le produit de l'évaporation à sec du liquide renferme toujours une petite quantité de matières organiques qu'il faut d'abord détruire par incinération: celle-ci est ordinairement assez pénible et laisse toujours un résidu légèrement charbonneux. Ce résidu, à peu près entièrement soluble dans l'eau, est constitué par un mélange de carbonates alcalins avec une proportion variable, mais toujours faible et quelquefois presque nulle, de carbonates de calcium et de magnésium; il ne contient pas de fer ni aucun autre élément susceptible de modifier sa couleur, qui est toujours parfaitement blanche, quand on en a séparé les particules charbonneuses.

Devant ce premier résultat qualitatif nous nous sommes bornés à y doser le potassium : c'est, en effet, l'élément qui, en pareille circonstance, présente le plus grand intérêt et c'était d'ailleurs, dans les conditions expérimentales qui viennent d'être exposées, le seul qui, en raison de son abondance relative, pouvait être déterminé quantitativement.

Les poids de carbonate de potassium indiqués ci-après ont été déduits par le calcul de ceux du chloroplatinate précipité de la solution des carbonates bruts dans l'acide chlorhydrique; un simple titrage alcalimétrique de la solution donne des résultats tout à fait du même ordre.

- 1° Auguba. 5 feuilles pendant 2 jours. Résidu calciné 28^{mg}, contenant 26^{mg} de CO³ K². Pas de dépôt appréciable de CO³ Ca pendant l'évaporation. Un essai à blanc sans courant a fourni seulement 3^{mg}, 8 de résidu qu'on n'a pas examiné davantage.
- 2º Снои-вамв. 250º pendant 2 jours. Résidu calciné 165^{mg}, contenant 138^{mg} de CO³K². Un essai témoin effectué sans courant, sur un sujet de 300^g, a donné un résidu pesant 40^{mg}, dont 19^{mg} de CO³K².
- 3º IRIS. 8 feuilles pesant ensemble 100°; 3 jours d'électrolyse. Résidu calciné 38°, 5 contenant 34° de CO³ K². Il s'est déposé, pendant l'évaporation, environ 5° de CO³ Ca, accompagné d'un peu de magnésie; un essai témoin, effectué dans les mêmes conditions, mais sans courant, a donné seulement 5° de résidu, presque entièrement constitué par du carbonate de calcium.
- 4º Lilas. Rameau pesant 40°; 3 jours d'électrolyse. Résidu calciné 67^{m5},6, contenant 61^{mg},5 de GO³ K²; les chlorures bruts provenant de la dissolution du résidu calciné dans HCl pesaient 75^{mg}, 1.
- 5º Marronnier. Rameau de 40º pendant 2 jours. Résidu calciné 40º 8; chiorures correspondants 45º 4; CO3 K² dosé 37º 5,4.
- 6º Rhubarbe. Une feuille pesant 170º pendant 2 jours; l'intensité du courant s'est élevée vers la fin de l'électrolyse jusqu'à prês de 6 milliampères. Résidu calciné 127^{mg}, correspondant à 145^{mg} de chlorures bruts et renfermant 111 mg de CO³ K². La liqueur privée de potassium ne renfermait que des traces de calcium, avec environ 8^{mg} de sels magnésiens; pas de sodium en proportion appréciable.

7º TROENE. — Rameau de 75s pendant 4 jours. Résidu calciné 51 mg, renfermant 41 mg de CO3 K2.

8º VIGNE VIERGE. — 75g pendant 4 jours. Résidu calciné 97mg, renfermant 8mg de CO³Ca, un peu de silice et 62mg de CO³K². Un essai témoin a donné seulement 3mg, 5 de résidu calciné.

Ces résultats montrent que la potasse entre pour plus des quatre cinquièmes dans la composition des substances fixes entraînées à la cathode par le courant électrique. Ce corps nous apparaît donc comme la plus mobile de toutes les bases minérales contenues dans les sucs végétaux, et la rapidité de son déplacement par électrolyse porte à croire que, malgré le caractère semi-perméable du protoplasma, la potasse est également susceptible de se diffuser dans tous les sens, aussi bien, quoique avec une vitesse sans doute moindre, chez la plante vivante que chez la plante morte.

Différents auteurs, parmi lesquels nous citerons MM. André (1) et Demoussy (2), ont fait voir que, en présence des anesthésiques ou des antiseptiques, les feuilles abandonnent à l'eau, par voie d'exosmose, la majeure partie, quelquefois même la totalité de la potasse qu'elles renferment. Un grand nombre d'observateurs, Is. Pierre, Warington, plus récemment Demoussy (loc. cit.) et André (3), ont constaté que, aux approches de la maturation, les céréales perdent une proportion notable du même élément; Knop (4) et plus tard M. Mazé (5), par la méthode des cultures successives dans un liquide nutritif et dans l'eau distillée, ont reconnu qu'il en est de même au cours de la végétation des haricots et du maïs, la perte dont il s'agit paraissant due surtout, d'après M. Demoussy, à la mortification partiellé des organes diffusants. Le phénomène qui nous occupe est donc d'ordre général, mais il n'avait reçu jusqu'à présent aucune explication rationnelle; les recherches que nous venons de résumer éclairent la question d'un jour tout nouveau en montrant que cette propriété en apparence anormale de la potasse (comme aussi vraisemblablement de la soude) tient à ce que cette base reste dans la plante à l'état ionisable, en d'autres termes à l'état de sels solubles, sans se précipiter ni se combiner d'une façon stable avec la substance protoplasmique.

Le transport beaucoup plus lent de la chaux dans les mêmes conditions

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 155, p. 1528, et t. 156, p. 564.

⁽²⁾ Annales agronomiques, t. XXVI, p. 251.

⁽³⁾ Comptes rendus, t. 154, p. 1627 et 1817.

⁽⁵⁾ Landw. Versuchsst., 1860, p. 86.

⁽⁵⁾ Ann. Inst. Pasteur, t. XXV, p. 705.

s'explique sans peine si l'on remarque que ce corps est pour la plus grande partie contenu dans les végétaux à l'état de combinaisons insolubles, telles que le carbonate, le phosphate ou l'oxalate de calcium. Quant à la magnésie, on sait qu'elle entre dans la composition de complexes insolubles dans l'eau, en tête desquels se trouvent la chlorophylle et un certain nombre de ses dérivés.

Dans deux cas seulement, sur l'iris et sur le lilas, nous avons examiné le liquide anodique; nettement, quoique faiblement acide, il s'est trouvé contenir, à côté de matières organiques indéterminées, un peu d'acide phosphorique, aisément décelable au moyen du nitromolybdate d'ammoniaque, avec seulement une trace d'acide sulfurique et moins encore de chlore. La quantité de matière dont nous disposions n'étant pas suffisante pour en déterminer la composition quantitative, son étude plus complète sera l'objet d'un travail ultérieur.

M. L.-E. Bertin s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie la nouvelle édition de la *Marine* moderne.

Dans l'intervalle des deux éditions, il a été donné des développements importants à deux ordres de recherches inspirées par la rédaction de la première, dont la seconde a profité, savoir :

- 1° Les lois du mouvement de translation accéléré ou ralenti des navires;
- 2° Les lois de la décroissance des avantages attachés à l'agrandissement des navires à mesure que les dimensions augmentent.

Dans mes dernières Communications sur ce dernier sujet à l'Académie, je n'ai guère parlé que des avantages et de leur diminution. Il convient d'ajouter que les risques de la navigation et une partie de ceux de bataille ne diminuent pas parallèlement aux avantages de l'agrandissement.

Le Chapitre consacré aux appareils moteurs a dû être entièrement refait pour tenir compte des progrès de la turbine à vapeur. L'allongement des turbines, avec multiplication des aubages en amont, a permis d'étendre beaucoup le régime des allures économiques. Ce n'est plus qu'aux très petites puissances, à celles par exemple développées au cours du périple célèbre de l'escadre cuirassée américaine autour du monde, que la consommation de combustible ou de vapeur par cheval atteint des valeurs redhibitoires.

Enfin un Chapitre nouveau est consacré au récit des dernières guerres navales. Il intéressera tous ceux qui aiment à juger les indications spéculatives à la lumière des faits accomplis. Il importe toutefois, pour éviter les conclusions hasardées ou inexactes, de tenir compte de l'intervention du facteur humain dans le fonctionnement de l'énorme machine constituée par le navire moderne. Si l'on préfère comparer, comme on l'a fait quelquefois, le navire à un animal, dont on retrouve en effet les principales fonctions, on rencontre un animal très particulier; il a partout, dans son équipage, une âme pensante et agissante, et il est conduit par une volonté dont le siège est au poste de navigation et de combat de son commandant.

CORRESPONDANCE.

M. Alphonse Labbé adresse un Rapport sur les expériences qu'il a exécutées à l'aide de la subvention qui lui a été accordée sur le Fonds Bonaparte en 1913.

Ce Rapport traite du sujet suivant : Adaptation et variation des animaux

passant de l'eau douce à l'eau salée et sursaturée, et réciproquement.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Ueber die zum Aufbau der Eizelle notwendige Energie (Transformationsenergie), par Heinrich Gerhartz. (Présenté par M. Ch. Richet.)

2° Le bicentenaire de l'abbé de la Caille, par E. Doublet. (Présenté par M. G. Bigourdan.)

3º Les Bernoulli et le Bernoullianum, par E. Doublet. (Présenté par M. G. Bigourdan.)

ASTRONOMIE. — Les durées de révolution des satellites d'un même système présentent entre elles une harmonie qui se traduit par le fait que leurs différences secondes successives sont dans le même rapport que les termes de la progression: 1, 3, 9, 27, 81... Note de M. J. Delauney.

A cette loi paraissent s'ajouter les remarques ci-après :

1° L'unité de temps, à l'aide de laquelle les différences secondes s'éga-C. R., 1914, 1" Semestre. (T. 158, N° 20.) lisent aux termes de la série ternaire, est toujours une fracțion simple de la durée de rotation sur lui-même de l'astre central;

- 2" Avec l'emploi de cette unité de temps, la durée de révolution du premier satellite s'exprime, suivant le système considéré, par le carré de 1, de 2, de 3 ou de 4 (Soleil 1, Mars 4, Jupiter 9, Saturne et Uranus 16);
- 3° Dans les mêmes conditions et pour tout le système, la durée de révolution du deuxième satellite surpasse celle du premier d'une quantité constante qui est 11;
 - 4º Le nombre maximum des satellites est 11.

En somme, les durées de révolution des satellites d'un système quelconque seraient données par

$$a^2 + 11n + \frac{3^n - 2n - 1}{4}$$

expression dans laquelle, a prenant suivant le système considéré la valeur 1, 2, 3 ou 4, n serait fait égal successivement à 0, 1, 2, 3...

Cette formule s'applique à tous les systèmes planétaires et solaire.

Voici le Tableau de vérification que donne le système de Saturne, qui est le plus complet de tous. On a pris pour unité de temps le douzième de la durée de rotation de la planète, ce qui a conduit à multiplier par 1,19 les durées de révolution exprimées en heures.

Satellites.	Durées de révolution (en heures).	Produits par 1,19.	Durées théoriques.		
Anneau	de 7,18 à 12,08	de 9 à 14	16 t		
Mimas	22,37	27	27	11	1
Encelade	82,88	39	39	13	3
Thetys	45,30	54	54	15	9
Dioné	65,68	78	78	24 51	37
Rhéa	198,40	129	129.		81
Titan	383	455	(261	132	243
Thémis	500	595	?	375	340
Hypérion	511	608	(636 }		729
Japet	, 1 904	2 366	5 031	3 291	2 187 6 561
Phébé	13211	15721	14 883	9852	

L'anneau, considéré comme premier satellite, s'écarte de la loi, mais on peut admettre qu'il est en état de transformation.

Les cinq satellites suivants donnent lieu à des vérifications remarquables d'exactitude.

Vient ensuite une région perturbée; deux satellites sont remplacés par trois et deux autres par un seul; il est à remarquer que les satellites Titan et Japet, qui en sont résultés, sont d'une importance extraordinaire, étant comparables à Mars et à Mercure.

La régularité semble se rétablir pour le satellite extrême Phébé.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les fonctions à singularités discontinues. Note de M. W. Golouberr, présentée par M. Émile Picard.

On doit à M. Pompeiu un exemple d'une fonction analytique partout continue, dont les points singuliers forment un ensemble parfait partout discontinu. Cet exemple est formé à l'aide de l'intégrale de M. Lebesgue; le fait que l'ensemble des points singuliers est d'aire différente de zéro, est essentiel pour la formation de cet exemple (1).

Dans la présente Note, je veux donner un exemple d'une fonction ana-

logue dans le cas, où l'ensemble est d'aire nulle.

Supposons, qu'on forme sur l'axè des x (du plan u = x + iy) dans l'intervalle (0,1) un ensemble E, parfait, partout discontinu et de mesure nulle, qu'on peut former, par exemple, à l'aide de subdivisions en trois parties; de même, on forme sur l'axe des y dans l'intervalle (0,1) un autre ensemble E, de mesure $p \neq 0$. L'ensemble de tous les points u = x + iy, où x appartient à l'ensemble E, et y à l'ensemble Ey, nous donnera un ensemble E d'aire nulle.

Considérons l'axe des z, perpendiculaire au plan xy; dans le plan xz, prenons une courbe scalaire de M. Cantor, définie dans l'intervalle x = 0, x = 1 (2). Alors, aux points E_x , correspondent sur cette courbe des points, formant un ensemble E'_x ; on peut voir facilement, que mes $E'_x = 1$.

Sur la courbe de M. Cantor, nous pouvons construire une surface cylindrique, dont les génératrices sont parallèles à l'axe des y; soit S cette

surface.

Prenons sur S un ensemble de points &, qui a pour projection sur le plan xy l'ensemble E; il est évident que cet ensemble est d'aire p. La position d'un point sur S est définie par y et s, où s est la longueur de la courbe de M. Cantor, prise entre l'origine et un point variable sur la courbe. On peut alors regarder x + iy comme une fonction de s et de y : x(s) + iy.

⁽¹⁾ Pompeiu, Thèse. - Denjoy, Comptes rendus, 3 mai 1909.

⁽²⁾ Voir, par exemple, Zoretti, Leçons sur le prolongement analytique, p. 12.

Prenons la fonction

$$\mathcal{G}_1(u) = \int \int_{S} \frac{\varphi(s, y) \, ds \, dy}{x(s) + iy - u},$$

où l'intégrale est pris sur la surface S et $\varphi(s,y)$ désigne une fonction égale à l'unité pour les points de l'ensemble ε et égale à zéro pour les autres points. $\mathscr{F}_{\iota}(u)$ est une fonction analytique uniforme de u et l'on peut démontrer que :

 $1^{\circ} \mathcal{G}_{1}(u)$ n'est pas une constante;

2º Les points singuliers de $\mathcal{F}_{4}(u)$ sont les points de l'ensemble E;

 $3^{\circ} f_{\bullet}(u)$ est une fonction continue de u.

On peut, en effet, démontrer que

$$|\hat{\mathscr{I}}_1(u) - \hat{\mathscr{I}}_1(u_1)| < K \sqrt[4]{|u_1 - u|},$$

où K est une constante numérique.

On peut appliquer la même méthode pour la construction des fonctions, dont les points singuliers forment un ensemble parfait partout discontinu de mesure linéaire nulle. Par exemple, la fonction

$$F_2(u) = \int \frac{\varphi(s) ds}{x(s) - u},$$

où l'intégrale est pris le long de la courbe de M. Cantor et $\varphi(s)$ est une fonction égale à l'unité pour les points E_x' et égale à zèro pour les autres points de la courbe. On peut construire la fonction $F_+(u)$ à l'aide de $F_2(u)$, en appliquant le théorème de M. Hurwitz sur l'addition des singularités (1).

On voit facilement qu'on peut étendre cette méthode; on peut, par exemple, construire des fonctions analytiques continues, dont les points singuliers forment un ensemble parfait partout discontinu et les deux projections de cet ensemble sur les axes x et y ont la mesure nulle.

En appliquant une méthode analogue, on peut former des fonctions analytiques uniformes, qui n'admettent pas de lignes singulières et pour lesquelles l'étoile de M. Mittag-Leffler se trouve dans la partie bornée du plan de la variable indépendante; l'existence de ces fonctions a été indiquée pour la première fois par M. Painlevé (2).

⁽¹⁾ Voir par exemple Montel, Leçons sur les séries de polynomes, p. 41.

⁽²⁾ PAINLEVÉ, Sur le développement des fonctions analytiques. J'ai donné un tel exemple dans un article qui paraîtra prochainement dans un autre Recueil.

CHRONOMÉTRIE. — Sur la position du centre de gravité des spiraux munis de courbes terminales théoriques. Note de M. MARCEL MOULIN, présentée par M. Bigourdan.

Phillips a montré que le centre de gravité d'un spiral cylindrique muni de courbes terminales théoriques est situé sur l'axe et qu'il y reste après déformation (¹). J'ai indiqué qu'il en est de même pour le spiral plat quand on emploie les courbes terminales qui le maintiennent centré (²).

Il est facile de voir, par un calcul très simple, que ce fait est général, mais qu'il n'est exact que si le spiral est encastré. Il suffit de conduire le raisonnement d'une manière analogue à celle que Phillips a employée pour calculer la position du centre de gravité des courbes terminales déformées.

Considérons un spiral de forme absolument quelconque, muni de courbes terminales telles que sa déformation soit uniforme pour une rotation quelconque du balancier et qu'il réagisse uniquement par un couple. Soient : A l'extrémité fixe du spiral, B l'extrémité liée au balancier; x_A , y_A , x_B et y_B leurs coordonnées respectives; x_g et y_g les coordonnées du centre de gravité; θ l'angle que fait, avec l'axe des x, la normale en un point M quelconque situé à une distance s de l'extrémité fixe A; L la longueur du spiral. On a

(1)
$$\begin{cases} Lx_{g} = \int_{A}^{B} x \, ds = Lx_{B} - \int_{A}^{B} s \, dx = Lx_{B} + \int_{A}^{B} s \sin \theta \, ds, \\ Ly_{g} = \int_{A}^{B} y \, ds = Ly_{B} - \int_{A}^{B} s \, dy = Ly_{B} - \int_{A}^{B} s \cos \theta \, ds. \end{cases}$$

(2) Voir Note, 16 juin 1913. Dans cette Note, par suite d'une erreur, les signes + et — ont été interchangés dans les formules des courbes extérieure et intérieure. Il faut lire

$$y_{\scriptscriptstyle S} = -\frac{3 \, a \, \mathrm{R}}{l},$$
 pour la courbe extérieure, $y_{\scriptscriptstyle S} = +\, \frac{3 \, a \, \mathrm{R}}{l},$ pour la courbe intérieure.

et

⁽¹⁾ Phillips a également montré que les spiraux de révolution munis de courbes qui conviennent au spiral cylindrique ont, au repos, leur centre de gravité très près de l'axe. (Il se déplace quand le spiral est en mouvement parce que les courbes admises ne leur conviennent pas tout à fait.) Ces démonstrations ont été faites en calculant la position du centre de gravité à partir de celle des centres de gravité des courbes terminales et de la partie régulière des spires. Cette méthode conduit à des calculs longs et complexes. [Mémoire sur le spiral réglant (Comptes rendus, 9 et 16 juin 1879; Journal de l'École Polytechnique, t. XXX, 1881, p. 1).]

Si la déformation est uniforme, la normale en M tourne proportionnellement à sa distance s à l'extrémité A, et si α représente la rotation relative des normales aux extrémités de la lame, θ_0 la valeur de θ pour $\alpha = 0$, on a

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha s}{L},$$

si le spiral est encastré en A.

Mais si le spiral est maintenu par des goupilles de raquette, situées à une distance r de l'axe, qui le laissent s'incliner en A d'un anglé (1) $6.3 \frac{\alpha r}{L}$, on a

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha s}{L} + o, 3\frac{\alpha r}{L},$$

et le balancier tourne d'un angle $\alpha + 0.3 \frac{\alpha r}{L}$.

Dans ces conditions

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{A}^{B} \cos \theta \, ds = -\int_{A}^{B} \frac{s + o \cdot 3r}{L} \sin \theta \, ds,$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{A}^{B} \sin \theta \, ds = \int_{A}^{B} \frac{s + o \cdot 3r}{L} \cos \theta \, ds.$$

Et si l'on tient compte de ce que

$$\int_{A}^{B} \cos \theta \, ds = \int_{A}^{B} dy = y_{B} - y_{A},$$

$$\int_{A}^{B} \sin \theta \, ds = -\int_{A}^{B} dx = x_{B} + x_{A},$$

il vient, en remplaçant dans (1)

$$\begin{cases} x_g = x_B - \frac{dy_B}{d\alpha} + \frac{dy_A}{d\alpha} + \frac{0.3r}{L}(x_B - x_A), \\ y_g = y_B + \frac{dx_B}{d\alpha} - \frac{dx_A}{d\alpha} + \frac{0.3r}{L}(y_B - y_A). \end{cases}$$

Si l'on prend l'axe des y dans la direction des goupilles de raquette comme précédemment (2), on a

$$x_{\Lambda} = 0, \quad y_{\Lambda} = r, \quad \frac{dy_{\Lambda}''}{d\alpha} = 0, \quad \frac{dx_{\Lambda}}{d\alpha} = 0,06 \frac{r^2}{L}.$$

⁽¹⁾ Voir Note du 20 avril 1914: Influence de la raquette sur le développement concentrique des spiraux des chronomètres.

⁽¹⁾ Voir même Note.

D'autre part, en appelant b la distance à l'axe de l'extrémité B, c'està-dire le rayon de la virole, β l'angle que fait b avec l'axe des x pour $\alpha = 0$,

$$x_{B} = b \cos\left(\beta + \alpha + o, 3\frac{\alpha r}{L}\right), \qquad y_{B} = b \sin\left(\beta + \alpha + o, 3\frac{\alpha r}{L}\right),$$
$$\frac{dx_{B}}{d\alpha} = -\left(1 + \frac{o, 3r}{L}\right)y_{B}, \qquad \frac{dy_{B}}{d\alpha} = \left(1 + \frac{o, 3r}{L}\right)x_{B}.$$

En remplaçant dans (2), il vient finalement

$$x_g = 0$$
 et $y_g = -0.36 \frac{t^2}{L}$

Cette distance y_g du centre de gravité à l'axe correspond précisément au déplacement du centre de gravité de la courbe terminale extérieure (') nécessaire pour obtenir le développement concentrique et la déformation uniforme du spiral.

Dans le cas où le spiral est encastré, $y_g = 0$, et le centre de gravité du spiral est sur l'axe quelle que soit la rotation α du balancier. Quand on emploie des goupilles de raquette, le centre de gravité n'est pas sur l'axe, mais sa position ne varie pas pendant le mouvement du balancier.

Il y a toujours avantage à ce que le centre de gravité soit sur l'axe, mais il ne faut pas en conclure que la raquette doive être supprimée. Habituellement, $r=3^{\rm mm}$, $L=200^{\rm mm}$, $\gamma_g=-\frac{1.6}{100}$ de millimètre. Cet écart est admissible, puisqu'en pratique, la spire extérieure est rarement centrée avec une pareille exactitude.

Il est bon, cependant, que les goupilles de raquette soient rapprochées de l'axe (r petit) et il vaudrait mieux diminuer la distance angulaire des goupilles et du piton, ce qui diminue la valeur du coefficient numérique.

PHYSIQUE. — Microampèremètre enregistreur à inscriptions photographiques et mesures qu'il permet d'effectuer. Note (2) de M. Albert Turpain, transmise par M. d'Arsonval.

J'ai fait connaître, il y a trois ans (3), l'un des principes sur lesquels repose la

⁽¹⁾ Voir même Note. Ce déplacement est de θ , $3\frac{r^2}{T}$.

⁽²⁾ Reçue dans la séance du 4 mai 1914.

⁽³⁾ Société de Physique, 2 juin 1911; Journal de Physique, 1911, p. 1003.

construction du microampèremètre enregistreur: disposition dans un champ magnétique intense, de l'ordre de 20000 et de 32000 gauss (électro type Weiss), d'un équipage de galvanomètre à cadre.

C'est à l'aide d'un semblable dispositif que, dès décembre 1911 ('), j'obtenais, à Poitiers, le premier des enregistrements graphiques de signaux horaires qui ait été réalisé. Il suffit d'adapter au cadre du microampèremètre une plume enregistreuse disposée au voisinage immédiat d'un tambour Richard.

J'ai combiné, dès octobre 1912 (2), l'emploi de champs intenses au choix

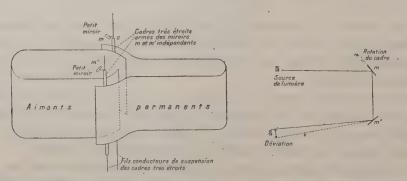


Schéma du microampéremètre à inscriptions photographiques et à aimant permanent (champ, 1500 à 1600 gauss). — Cet appareil permet, grâce aux deux cadres indépendants c et c' (cadres très étroits) armés des miroirs m et m' (1^{mm} de haut, 3^{mm} de large), d'obtenir une déviation δ quadruple de la rotation α de chaque miroir. — On peut ainsi déceler et inscrire le $\frac{1}{50}$ de seconde, ce qui est très suffisant pour la détermination des longitudes.

de cadres de plus en plus étroits. La théorie du galvanomètre à cadre, classique depuis seize ans (³), indique l'usage de cadres étroits pour obtenir le maximum de sensibilité. Par contre, l'énergie de déplacement du cadre est minimum. On ne peut donc espérer l'enregistrement graphique ou la manœuvre de relais. Il faut revenir à l'enregistrement photographique.

Sur ces deux principes : l'emploi de champs intenses, l'usage de cadres étroits, j'ai basé la construction de deux types d'appareils bien différents.

Le premier type est peu sensible, mais énergique. Il permet, par la méthode des relais en cascade (4), la réception au Morse des

(2) Comptes rendus, 10 février 1913.

⁽¹⁾ Société de Physique, 19 janvier 1912.

⁽³⁾ Maximum de sensibilité des équipages à cadres (Armagnat, Mesures électriques, 1898, p. 85 à 87).

⁽⁴⁾ Comptes rendus, 24 février 1913.

radiotélégrammes de longue portée. Le dernier modèle que la maison J. Richard a construit, sur mes indications, utilise un cadre de 18^{mm} à 20^{mm} de largeur, mobile dans le champ magnétique d'un aimant permanent donnant 1500 à 1600 gauss. L'appareil est alors peu volumineux; son emploi, susceptible de se généraliser. Le relais à cadre fonctionne par contact fermé. Chaque cortège d'ondes, reçu par l'antenne et par le détecteur, diminue la pression du contact. Le relais à armature, en cascade avec le relais à cadre, s'ouvre alors et ses ouvertures actionnent le Morse.

Des réceptions de radiotélégrammes, météorologiques et autres, ont été reçues d'une manière parfaite à Poitiers (300km de la Tour Eissel). Des essais sont en expérience à Lyon et à Bordeaux.

Le second type d'appareil est très peu énergique, mais d'une extrême sensibilité. Le cadre est constitué par du fil de cuivre isolé à l'émail (le plus léger et le plus fin que l'industrie fournisse), soutenu par du fil nu de cuivre ou d'argent de diamètre encore plus réduit ($\frac{13}{1000}$ de millimètre). Le cadre supporte un très petit miroir (¹) de 1^{mm} de hauteur et de 2^{mm} à 3^{mm} de largeur. La largeur du cadre ne dépasse pas 2^{mm} et est parfois réduite à 1^{mm}, 5 et même moins.

L'emploi de tels cadres, dans des champs très intenses (20000 et 32000 gauss), nécessite que le cadre soit préservé (gaine légère d'aluminium). On assure ains l'immuabilité de la forme du cadre. On obvie encore, ce qui est très important, aux attractions inévitables que le cadre éprouve de la part du champ. Les cadres, au cours de leur construction, agglomèrent toujours quelques poussières magnétiques impalpables (filière, manutention au sein d'ateliers où du fer a été limé, etc.).

Avec des champs magnétiques très intenses, on peut déceler et séparer tous les fronts des divers cortèges d'ondes émises au cours de l'envoi d'un point radiotélégraphique (top). En situant, par la méthode que j'ai indiquée (²), le top dans la seconde, ou dans une fraction convenable de seconde (emploi d'un diapason inscripteur vibrant), on peut déceler le $\frac{1}{500000}$ de seconde.

Les besoins de la géodésie ne nécessitent que l'approximation du 10 ou tout au plus du 4 de seconde, au moins en ce qui concerne la détermination des longitudes. Par contre, ce dispositif permet l'étude précise des divers détecteurs d'onde. C'est ainsi que j'ai pu mettre en évidence que le détecteur à cristal, dont je signalais l'admirable constance (3), divise les cortèges d'ondes qu'il reçoit en inscriptions extrêmement régulières. J'ai pu également m'assurer, ainsi que je le prévoyais naguère (4), que les tops horaires de la Tour sont entachés d'une légère irrégularité qui atteint et peut dépasser 400 de seconde.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 24 février 1913.

⁽²⁾ Comptes rendus, 14 et 28 avril 1913.

⁽³⁾ Congrès des Ingénieurs électriciens anglo-français : Bulletin de la Société internationale des Électriciens, 1913.

^(*) Bull. Soc. intern. Électr., avril 1913, p. 299.

Il n'est pas nécessaire, pour les besoins de la géodésie (longitudes), d'utiliser les champs magnétiques intenses. Le dispositif plus commode à aimant permanent (15000 gauss) suffit. L'artifice que la figure indique (deux cadres très étroits dont les miroirs indépendants quadruplent la sensibilité) permet d'inscrire le $\frac{1}{50}$ de seconde, ce qui est très suffisant pour la détermination précise des longitudes.

ÉLECTRICITÉ. — Propagation de l'électricité à travèrs l'huile de parassine. Note de M. G. Gouré de Villemontée, présentée par M. J. Violle.

Régime permanent. — L'étude actuelle est la suite de celle dont j'ai eu l'honneur de présenter les résultats à l'Académie (Comptes rendus, t. 141, p. 179).

L'huile de paraffine de densité 0,876 à 24°, telle qu'elle a été livrée par la maison Poulenc, est placée entre deux cylindres de laiton montés l'un à l'intérieur de l'autre, de manière que les axes coïncident. L'ensemble forme un condensateur.

Les dimensions des condensateurs employés ont été les suivantes ;

	Djamètre des armatures				
Noms			Hauteur	Distance	
des condensateurs.	externe.	interne.	des armatures.	des armatures.	
	34 mm	այա	cm	. "mm	
$C_1 \dots \dots$	34	6	20	14	
$C_2 \dots, \dots, \dots$	11	2	20	4,5	
$C_3 \dots \dots$	29,4	1,5	20	13,7	
$C_4 \dots C_5$	100,5	71,8	20	14,35	
$G_{\xi},\ldots,,$	100	6	· 18	. 47	
C ₆	10	$_2,5$	20	3,75	

Au temps zéro les armatures du condensateur sont séparées du sol, l'armature externe est portée et maintenue au potentiel V par une batterie d'éléments de pile que d'accumulateurs, l'armature interne est reliée à une paire de secteurs d'un électromètre à quadrants. On mesure la charge développée sur l'armature interne par la quantité d'électricité contraire qu'il faut fournir à la paire de secteurs du temps zéro au temps $t_1, t_2, t_3, \ldots, t_n$ pour annuler la charge apparue sur l'armature interne. La charge compensatrice a été fournie par la traction d'un quartz piézoélectrique, p étant le poids tenseur, k la constante du quartz, Q la quantité d'électricité correspondante:

$$Q = kp,$$

$$\frac{Q}{Vt} = \frac{kp}{Vt}.$$

J'ai suivi les variations de $\frac{P}{Vt}$ avec la durée t de charge. Les potentiels V employés ont été compris entre 0,24 et 20,85 volts, et dans le plus grand nombre d'expériences entre 2 et 4,17 volts.

De t = 0 à t = 1 minute, la valeur du rapport $\frac{p}{Vt}$ décroît d'une valeur infiniment grande à une valeur inférieure à l'unité. De t = 1 minute à t = 7 minutes, les variations de $\frac{p}{Vt}$ sont de quelques dixièmes; au delà de t = 7 minutes, les variations deviennent très faibles et le rapport paraît tendre vers une valeur constante.

1° La loi des variations de $\frac{p}{Vt}$ á été trouvée la même en répétant l'expérience à des époques différentes et des durées de charge différentes.

2° Les variations du rapport $\frac{P}{Vt}$ en fonction du temps après une durée de charge t_n sont les mêmes dans les deux cas suivants: 1° lorsque dans l'intervalle de temps de zéro à t_n on annule la charge de l'armature interne à des intervalles de temps irréguliers par la traction du quartz; 2° lorsqu'on annule la charge pendant le même intervalle de temps par communication directe de l'armature interne avec le sol.

 3° Les variations du rapport $\frac{P}{Vt}$ sont les mêmes lorsqu'on porte l'armature externe au potentiel 20 volts par une batterie d'accumulateurs de résistance interne négligeable et lorsqu'on porte la même armature au potentiel 20,85 volts par une batterie d'éléments de pile de résistance intérieure d'environ 150° .

4° La loi de variation du rapport $\frac{p}{Vt}$ est indépendante des dimensions du condensateur.

5° La loi des forces électromotrices énoncée précèdemment (Comptes rendus, loc. cit.) a été vérifiée en portant l'armature externe à des potentiels compris entre 8,14 et 20,15 volts.

6° La variation des charges Q développées sur l'armature interne en fonction du temps, dans les limites des expériences, est représentée par la relation

$$\frac{Q}{Vt} = ke^b t^{-\alpha}$$

dans laquelle k est la constante du quartz, e la base des logarithmes népériens, a et b sont deux constantes.

La loi des variations de charge de l'armature interne a été trouvée la même : 1° lorsque l'on compense constamment l'électricité apparue par une charge égale et contraire; 2° lorsqu'on maintient l'armature interne en communication avec une

paire de secteurs de l'électromètre isolée et lorsqu'on déduit la charge d'une graduation préalable de l'électromètre.

L'analogie signalée (Comptes rendus, loc. cit.) entre les résultats obtenus avec l'huile de paraffine et les résultats des recherches de M. J. Curie, sur la conductibilité des corps cristallisés (Ann. de Chimie et de Physique, 6° série, t. XVII et t. XVIII), a été vérifiée et étendue.

PHYSIQUE. — Sur les spectres d'étincelle de quelques éléments dans l'ultraviolet extrême. Note de MM. Léon et Eugene Bloch, présentée par M. E. Bouty.

Nous avons prolongé vers les petites longueurs d'onde l'étude des spectres d'étincelle de plusieurs éléments, aussi loin que le permet l'emploi du spectrographe en quartz dans l'air à la pression atmosphérique. On sait qu'en utilisant des plaques photographiques très pauvres en gélatine, on peut atteindre la raie 1853 de l'aluminiun.

Les étincelles étudiées, produites par un transformateur de résonance, forment leur image sur la fente du spectrographe. Les mesures de longueur d'onde sont faites au comparateur en utilisant comme raies de repère les raies du cuivre et de l'aluminium. Les précautions prises et la précision atteinte sont indiquées dans un travail antérieur (1).

Arsenic et antimoine. — Les expériences ont porté sur les produits purs du commerce; toutefois les clichés nous ayant fait voir qu'un certain nombre de raies sont généralement communes à l'arsenic et à l'antimoine, nous n'avons pu décider de leur attribution qu'après l'étude de plusieurs échantillons d'antimoine spécialement purifié que nous devons à l'obligeance de M. E. Dupuy. Le spectre d'étincelle de l'arsenic n'est connu que jusqu'à la longueur d'onde 2112,2 (Hartley et Adeney), celui de l'antimoine jusqu'à 2054,05 (Schippers). Les limites atteintes pour les deux spectres d'arc sont 2009,31 et 2098,54 (Kayser et Runge)(2). Au delà, ces spectres ont été prolongés par V. Schumann, mais sans aucune mesure de longueur d'onde. Voici la liste des raies mesurées, avec indication des intensités

(1) Leon et Eugene Bloch, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 784.

⁽²⁾ Voir KAYSER, Handb. der Spektroskopie, t. V, p. 117, et t. VI, p. 442.

relatives ('). Les longueurs d'onde sont données en unités internationales et non réduites au vide. Les raies déjà observées antérieurement sont notées dans la colonne « Observations » par les initiales des auteurs des mesures.

Arsenic.

Longueur d'onde.	Inten- sité.	Observations.	Longueur d'onde.	Inten- sité.	Observations.
2133,70	2	K et R (arc)	2009,18	2	Diffuse (K et R. arc)
2112,93	3	K et R (arc)	2003,35	2	Diffuse
2109,80	1		1994,74	2	Diffuse
2095,10	2	Diffuse	1990,21	2	Pointé peu précis
2089,73	1	K et R (arc)	1971,97	4	Renversée
2085,27	2	Confondue avec cuivre	1958,31	2	
2079,41	£		1936,94	5	Renversée
2069,87	2	K et R (arc)	1916,48	ŧ	
2068,43	1		1912,27	1	
2067,29	1	K et R (arc)	1889,91	4	Renversée
2065,43	2	K et R (arc)	1881,08	ī	
2047,75	2		1872,33	1	
2013,11	2	Diffuse	1871,07	1	
			1859,90	I	Extrapolée

Antimoine.

Longueur d'onde.	Inten- sité.	Observations.	Longueur d'onde.	Inten- sité.	Observations.
2068,45	8	Schippers	2014,75	2	
2063,50	5	Diffuse	2004,83	3	
2061,98	3		1985,36	3	
2054,04	6	Schippers	1977,64	3	
2049,52	7	Diffuse	1949,64	5	
2046,54	3		1930,83	4	
2044,62	4		1926,61	4	
2039,66	5		1922,68	5	
2036,57	2		1877,91	2	
2029,33	4		1870,58	1	
2023,92	4				

Étain et bismuth. — Le premier de ces métaux a été étudié dans l'étincelle par Hartley et Adeney jusqu'à 2066,1 et dans l'arc par Kayser et

^{(&#}x27;) Les intensités apparentes dans l'ultraviolet extrême peuvent être très différentes des intensités vraies lorsqu'on observe dans l'air à la pression atmosphérique. Il peut arriver en effet que certaines raies soient très affaiblies parce qu'elles se trouvent dans une région d'absorption de l'air (voir Leon et Eugene Bloch, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1161).

Runge jusqu'à 2053,8 (¹). Des recherches plus récentes de Handke (²) ont prolongé le spectre d'étincelle depuis 1984,7 jusque dans la région de Schumann proprement dite. Nous avons retrouvé la plupart des raies signalées par Handke entre 1984,7 et 1853. De plus, entre 2053,8 et 1984,7, nous avons obtenu une raie de forte intensité qui doit être rapportée à l'étain et dont la longueur d'onde est 2040,97 (Intensité 4).

Le spectre d'étincelle du bismuth a été mesuré par Eder et Valenta (3) jusqu'à la raie 1902,6. Nous avons pu y caractériser deux raies nouvelles dont les longueurs d'onde approchées sont 1973,15 et 1959,63 (Int. 3).

Aluminium. — Nous avons trouvé dans le spectre d'étincelle de ce métal, en plus des raies déjà connues, quelques raies nouvelles dont les longueurs d'onde sont : 2093,70 (très diffuse); 2081,73 (diffuse); 2074,77 (diffuse); 2062,03 (Int. 1); 2045,15 (diffuse); 2022,96 (Int. 2); 2016,67 (Int. 2).

Ces raies sont visibles dans l'atlas d'Eder et Valenta, mais n'avaient encore donné lieu à aucune mesure.

Cadmium. — Les mesures les plus complètes du spectre d'étincelle sont dues à Eder et Valenta (4) et s'étendent jusqu'à 1856,4. Nous les avons notablement complétées dans la partie extrême ainsi qu'il ressort du Tableau suivant (les raies connues sont notées E et V) :

Longueur			Longueur		
d'onde.	Intensité.	Observations.	d'onde.	Intensité.	Observations.
2064,46	I		1942,61	ī	E et V
2062,10	1	E et V	1938,91	2	E eţ V
2060,78	I		1921,55	. 2	E et V
2055,17	4	E et V	1919,30	1	
2051,02	1	Diffuse	1914,50	. 1	
2049,49	I		1900,70	2	E et V
2047,95	1.1	Diffuse	1898,27	1	
2040,81	2		1896,64	1	
2019,17	2	E et V	1887,78	1	
2007,55	2	E et V	1884,08	1	
2004,10	4	E et V	1873,37	4	E et V
1994,78	3.	E et V	1867,73	I	
1976,85	2	E et V	1865,34	I	
1965,44	I	E et V	1856,10	3	E et V
1956,81	1		1855,32	2	
1943,85	1				

⁽¹⁾ Voir KAYSER, Handbuch der Spektroskopie, t. VI, p. 522.

⁽²⁾ HANDKE, Dissertation inaugurate, Berlin, 1909.

⁽³⁾ Voir KAYSER, Handbuch der Spektroskopie, t. V, p. 172.
(4) Voir KAYSER, Handbuch der Spektroskopie, t. V, p. 283.

CHIMIE PHYSIQUE. — Évaporation des liquides et des solides faiblement surchauffés. Note de M. R. MARCELIN, présentée par M. Lippmann.

I. Dans une Note précédente (1) j'ai indiqué :

1° Qu'on ne peut mesurer dans l'air les vitesses vraies d'évaporation, un phénomène de diffusion masquant celui qu'on désire étudier.

2º Qu'on ne peut pas davantage les mesurer lorsque la vapeur est seule maintenue au-dessus du liquide, mais à une pression notablement supérieure à la tension d'équilibre. Pour des liquides un peu fortement surchaussés, on n'observe qu'une vitesse apparente fonction seulement de l'afflux de chaleur sur la surface qui s'évapore,

Ainsi est-on conduit à examiner les liquides très faiblement surchaussés, c'est-à-dire maintenus seulement en présence de leur vapeur et sous une pression différant de la tension d'équilibre de 5^{mm} à 6^{mm} au plus.

II. Le dispositif utilisé consiste en un appareil clos où le vide a été fait. Il est constitué essentiellement :

1° D'un tube en verre très fin (0^{mm}, 1 à 0^{mm}, 3 de diamètre) à parois très minces où se trouve la matière étudiée sous sa forme condensée;

2° D'une chambre de condensation de grandes dimensions où l'on maintient constante une pression de vapeur un peu inférieure à la tension d'équilibre.

On suit l'évaporation dans un tube étroit à l'aide de la lunette d'un cathétomètre, un chronomètre à arrêt sert à noter les temps.

Au point de vue des conditions expérimentales, deux circonstances peuvent se présenter :

1° Le corps étudié a une très faible tension de vapeur. — Il suffit alors de maintenir la chambre de condensation à une température suffisamment basse pour que la tension de vapeur qui y règne soit pratiquement nulle; somme toute, on étudie alors la vaporisation d'un corps dans le vide.

2° Le corps étudié a une tension de vapeur notable. – Les tensions de vapeur variant très vite avec la température, il serait nécessaire de maintenir d'une manière constante et régulière une différence de température d'une fraction de degré entre le tube et la chambre de condensation, ce qui

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 587.

est pratiquement impossible. Il est plus simple de provoquer la distillation en plaçant dans la chambre à condensation une solution d'un corps quelconque dans le liquide étudié, on sait que cette solution a une tension de vapeur inférieure à celle du liquide pur, l'appareil fonctionnera donc sans qu'il y ait d'autres précautions à prendre que de maintenir une bonne uniformité de la température.

III. Corrections. — Les principales difficultés qu'on rencontre à faire les mesures résultent des points suivants :

1º Il est nécessaire d'opérer avec des produits parfaitement purs.

2º Par suite du froid produit, la température du corps à sa surface, là où se fait la vaporisation, est inférieure à celle du milieu qui l'entoure. On fait la correction nécessaire en calculant la chaleur Q qu'on doit fournir par seconde pour vaporiser le corps étudié; on écrit ensuite qu'elle est proportionnelle (loi de Fourier) à la différence de température ΔT entre l'extérieur et la surface d'évaporation ($Q = c \Delta T$).

Pour déterminer la conductibilité calorifique c dans les conditions où l'on opère, on remplace le corps étudié par un liquide fortement surchaussé dont la vitesse d'évaporation dépend seulement de l'afflux de chaleur.

3° La correction de température est d'autant plus faible que la matière étudiée se trouve dans un tube plus fin. Toutefois, il existe ici une limite qu'on ne peut dépasser : la vapeur formée subit un frottement durant son écoulement, il en résulte que la vitesse d'évaporation diminue très rapidement quand on s'éloigne du sommet du capillaire; c'est donc à ce sommet même que les vitesses doivent être déterminées; cette détermination comporte quelque ambiguïté.

Bref, il est impossible de mesurer même approximativement les vitesses un peu considérables (supérieures à 0,15 mm : sec); pour les autres, une erreur de 1° à 2° (exceptionnellement 3°) reste encore possible.

Résultats. — Voici les nombres trouvés pour quelques corps (évaporation dans le vide). Ces nombres représentent les moyennes de trois ou quatre séries d'expériences. Par vitesse e, il faut entendre les hauteurs de liquide ou de solide (en centimètres) évaporées durant une seconde, les surfaces d'évaporation étant supposées planes.

Nitrobenzine liquide.

Températures (en degrés).... 41. 45,5. 48. 50,5. 52,5. 54. 55,5. 56,5. 57,8. 58,5. 10³ v (en cm:sec.)....... 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

A 40° la pression de vapeur de la nitrobenzine est de o^{mm}, 4 environ, elle est de o^{mm}, 9 à 50° et de 2^{mm} à 60°.

Naphtaline solide.

Températures (en degrés). 35,5. 45. 51,5. 57,5. 61. 63,5. 65,5. 67. 68,5. 69,8 $10^3 v$ (en cm: sec.) . . . 0,3 1 2 4 6 8 10 12 14 16

A 40° la pression de vapeur de la naphtaline est de 0^{mm}, 35; elle est de 1^{mm}, 2 à 55° et de 3^{mm}, 9 à 70°.

Iode solide.

Températures (en degrés)... 43. 44,5. 49,5. 52,5. 55,5. 58. 59,5. 61. 63. 64,5. 10³¢ (en cm: sec.).... 0,8 1 2 3 4 5 6 7 9 11

A 42°,5 la pression de vapeur de l'iode est de 1^{mm}, 2; elle est de 3^{mm} à 55° et de 6^{mm}, 6 à 60°.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur les dissolvants de la houille. Note de M. Léo Vignon, présentée par M. A. Haller.

J'ai étudié l'action de divers dissolvants sur différentes houilles pour les caractériser chimiquement. Un certain nombre de faits concernant cette question ont été constatés déjà par Hart (Bull. Soc. chim., 4^e série, t. II, 1907), Boudouard (Bull. Soc. chim., t. V, 1909, p. 365 et 560), Bedson (J. Soc. chem. Indust., t. XXVII, 1908, p. 14), Pictet (Ber. d. d. chem. Ges., nov. 1913).

Les houilles que j'ai examinées provenaient du bassin de la Loire : Houille de Montrambert, Houille grasse à gaz, demi-grasse, maigre.

Action de divers dissolvants. — Les dissolvants alcool, éther, benzène, toluène, aniline, nitrobenzène (50°m²) ont été mis en contact avec 10⁵ de houille de Montrambert, pendant 24 heures à la température ordinaire, et pendant 3 heures à la température d'ébullition du dissolvant.

En évaporant à sec une fraction du liquide séparé par filtration, on a trouvé, pour la proportion de matière dissoute, pour 100 de houille traitée:

	température ordinaire.	A la température d'ébullition du dissolvant.
	pour 100	pour 100
Alcool (96)	0,076	0,0167
Éther	0,059	
Benzène	0,080	0,191
Toluène	0,078	0,190
Aniline	2,250	12,050
Nitrobenzène	1,410	3,190

Action de l'aniline. — L'action dissolvante de l'aniline vers son point d'ébullition étant caractéristique, j'ai procédé à l'étude détaillée du phénomène.

8008 de houille de Montrambert, pulvérisée, séchée à 100°, ayant passé au tamis 205, ont été épuisés par 4kg d'aniline pure à la température de 180°. Les opérations s'effectuaient dans un ballon de 1¹ contenant 1005 de houille et 5005 d'aniline chauffées pendant 4 heures à 180°. On filtrait ensuite sous pression réduite; le liquide filtré abandonne par le refroidissement une matière noirâtre et pulvérulente, qui a été séparée par une nouvelle filtration.

Pour isoler la substance dissoute, on peut entraîner l'aniline par un courant de vapeur d'eau; mais il vaut mieux saturer l'aniline par l'acide chlorhydrique 21° B. étendu de son volume d'eau; on obtient un précipité floconneux, noirâtre, qui a été recueilli sur un filtre, lavé complètement à l'eau distillée et séché à l'étuve à 90°; poids du précipité sec : 808.

D'autre part une partie de la houille insoluble épuisée par l'aniline a été lavée par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'eau distillée et séchée à 100°.

J'ai soumis à l'analyse élémentaire, et à l'essai pour coke, la houille insoluble (dans l'aniline) et la partie dissoute; résultats moyens:

	Houille insoluble à chaud dans l'aniline			Houille dissoute à chaud par l'aniline	
	brut.	cendres déduites.	brut.	cendres déduites.	
Carbone	81,50	83,94	83,50	84,00	
Hydrogène	4,90	5,05	5,6o	5,63	
Azote,,		. 1,75	1,37	, 1,38	
Soufre		1,13		1,06	
Cendres			0,46		
Coke	72,05		69,69		

Le coke donné par la houille insoluble est poussiéreux, celui de la houille soluble est aggloméré et très boursouflé.

res

Comparaison de diverses houilles. — J'ai traité par l'aniline à chaud trois houilles de la Loire de différentes qualités : grasse, demi-grasse, maigre, possédant les caractéristiques suivantes :

Pour 100. Coke Cendres. (cendres déduites) Eau. Coke. 73,88 Houille grasse à gaz...... 1,74 12,53 70,1 1,57 9,06 81,10 79,2 maigre..... 1,53 11,27 91,03 89,9

Pour déterminer la solubilité dans l'aniline, on a placé dans un ballon de 125cm³, 18 à 28 de houille et 25s d'aniline pure (ébull. 182°).

Le ballon est muni d'un bouchon portant un tube recourbé et effilé pour l'élimination de l'eau; on a fait bouillir une heure, et filtré après repos, sur un filtre taré. Le résidu est soumis ensuite à une nouvelle ébullition de quelques minutes avec 25^{cm³} d'aniline; il faut deux lavages supplémentaires pour épuiser les houilles maigres, et trois sont nécessaires pour les houilles grasses.

La houille résiduelle est lavée ensuite avec de l'acide chlorhydrique 21°B. étendu de 2 fois son poids d'eau, puis avec de l'eau distillée; elle est enfin séchée et pesée. Résultats:

			So	olution cend:
	Poids initial.	Après épuisement.	Soluble,	déduites.
Houille grasse à gaz	1,46-1,68	1,12-1,29	23,40	26,8
» demi-grasse	1,17-1,32	1,09-1,23	6,58	7,2
» maigre	2,17-2,01	2,14-2,01	1,56	1,8

Action de la pyridine à l'ébullition (114°). - Bedson (loc. cit.) a signalé l'action dissolvante de la pyridine.

J'ai traité 1g d'une houille à gaz séchée à 105°, par 50° de pyridine à l'ébullition pendant 1 heure, filtré et lavé complètement l'insoluble par la pyridine bouillante, puis par l'alcool bouillant, séché et pesé le résidu; j'ai constaté une perte de poids de 17,3 pour 100.

Action de la quinoléine à l'ébullition (238°). — J'ai traité 18 de la même houille à gaz séchée à 105°, par 50° de quinoléine pure à l'ébullition (238°), filtré, lavé, séché et pesé le résidu insoluble.

La perte de poids est de 47,3 pour 100 du poids de la houille.

On a isolé la matière dissoute, en additionnant la dissolution d'acide chlorhydrique étendu d'eau en léger excès, et filtrant pour recueillir le précipité formé, qui est lavé à l'eau distillée.

La détermination du coke sur la partie soluble et insoluble a donné :

	Insoluble.	Soluble.
Coke pour 100	77,90	66,97

Le coke obtenu avec la partie insoluble est poussiéreux, celui de la partie soluble est aggloméré et boursouflé.

Résumé. — 1° L'aniline permet de différencier chimiquement les houilles dénommées, techniquement, grasses, demi-grasses et maigres.

Les houilles grasses contiennent relativement beaucoup de substances solubles dans l'aniline, les houilles maigres en renferment peu.

2º Les substances solubles dans l'aniline, dont je poursuis l'étude, sont

précipitables par les acides.

3° En comparant entre elles, la partie insoluble des houilles grasses et les substances précipitées de leur solution dans l'aniline, on trouve que la partie soluble est plus riche en hydrogène, plus pauvre en cendres, et qu'elle donne un coke aggloméré et boursouflé au lieu d'un coke poussièreux.

4° Les houilles grasses abandonnent une quantité considérable de matière à la quinoléine bouillante. Ce phénomène sera étudié spécialement.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le processus de la saponification des éthers-sels et des amides par l'acide sulfurique concentré. Note de M. J. BOUGAULT, présentée par M. A. Haller.

L'acide sulfurique concentré est fréquemment employé pour la saponification des amides et des éthers-sels, notamment dans les cas où l'acide à obtenir est altéré par les alcalis. En faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'éther phénylpyruvique α-cyané

$$\operatorname*{CN}_{c_{9}H_{2}}-\operatorname*{CH}-\operatorname*{CO}-\operatorname*{CO_{5}C_{5}H_{2}}$$

dans le but de préparer l'acide phénylpyruvique C⁶H⁵.CH².CO.CO²H, j'ai observé quelques faits qui me paraissent éclairer le processus d'action de l'acide sulfurique au cours de la saponification à la fois de la fonction éthersel et de la fonction amide, celle-ci dérivant de la fonction nitrile par une première hydratation.

Les expériences que je vais rapporter brièvement montrent que l'acide sulfurique n'intervient que pour former un composé d'addition, et c'est l'eau dans laquelle on dilue les produits de la réaction qui produit réellement la saponification et libère l'ammoniaque et l'alcool. Ce composé d'addition

hypothétique aurait la constitution suivante :

I. Faisons dissoudre 205 de l'éther phénylpyruvique α-cyané dans 50cm³ d'acide sulfurique concentré. Après 24 heures, versons cette solution peu à peu et en refroidissant dans 50cm³ d'alcool éthylique, puis, après 5 ou 10 minutes de contact, ajoutons 250cm³ d'eau. Il se forme un précipité qui ne tarde pas à cristalliser.

Le produit obtenu est purifié par traitement à l'éther qui le dissout peu et élimine le composé jaune (phényloxymaléinimide) qui l'accompagne.

Il fond peu nettement de 98° à 100° et n'est autre que l'éther éthylique du semi-amide de l'acide phényloxalacétique

Certaines propriétés de ce corps, notamment sa solubilité dans la soude étendue, et la coloration intense, rouge sang, qu'il fournit avec le perchlorure de fer, s'accordent mieux avec la forme énolique (II).

Quoi qu'il en soit, et c'est le point intéressant ici, la composition du produit nous indique que l'acide sulfurique s'est borné à hydrater la fonction nitrile, mais n'a enlevé ni l'ammoniaque, ni l'alcool.

Pour répondre à l'objection qu'on pourrait faire à l'emploi de l'alcool éthylique pour la précipitation de la solution sulfurique du nitrile, j'ai fait une opération analogue en employant l'alcool méthylique. Le précipité obtenu est alors mixte, il est formé par le mélange des éthers éthylique et méthylique du semi-amide de l'acide phényloxalacétique.

Malgré ce déplacement partiel de l'alcool éthylique par l'alcool méthylique, le fait d'en retrouver dans le produit de la réaction prouve que l'acide sulfurique n'avait pas effectué la saponification de la fonction éther.

II. Voici encore une autre expérience aboutissant aux mêmes conclusions et montrant plus nettement encore, s'il est possible, qu'à aucun moment de la saponification, l'acide sulfurique n'a de liaison avec l'azote de la fonction amide:

Versons les 50cm² de la solution sulfurique du nitrile en question sur 400cm² de glace pilée, essorons le précipité jaune orangé formé, lavons-le à plusieurs reprises avec de l'eau très froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'enlèvent plus d'acide sulfurique. Le corps ainsi obtenu ne contient plus d'acide sulfurique dans sa molécule; il a gardé tout son azote et celui-ci, qui n'est évidemment pas à l'état d'ammoniaque, sans quoi l'eau ne l'eût pas séparé de l'acide sulfurique, n'est pas cependant à l'état amidé ordinaire, car spontanément, en revenant à la température de 15° à 20°, le produit se transforme, avec dégagement de GO², en phénylpyruvate d'ammoniaque et se dissout dans la petite quantité d'eau qui l'imprègne encore.

On peut attribuer à ce précipité jaune orangé instable la formule

$$C^{6} H^{5} - CH - CO - CO^{2} H$$

$$C \stackrel{OH}{\leftarrow} NH^{2}$$

$$OH$$

On comprend facilement comment il peut dériver du composé d'addition sulfurique, et comment il peut donner naissance, par tautomérisation, au phényloxalacétate d'ammonium qui se décompose spontanément en CO² et phénylpyruvate d'ammonium.

III. La connaissance de ce processus d'action de l'acide sulfurique n'est pas intéressante seulement au point de vue théorique, elle l'est également au point de vue pratique, car elle permet d'imaginer divers modes de décomposition du composé d'addition sulfurique pouvant conduire à des produits variés.

Outre ceux dont il est question dans cette Note, j'ai pu obtenir ainsi le phényloxymaléinimide C¹⁰H⁷O³N déjà connu, et un composé nouveau C¹⁰H⁶O⁴ qui est l'anhydride phényloxalacétique ou l'anhydride phényloxymaléique suivant qu'on le considère sous la forme cétonique ou énolique. J'en poursuis actuellement l'étude.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la constitution de la galégine.
Note de M. Georges Tanret, présentée par M. Armand Gautier.

La galégine, alcaloïde que je viens de retirer des graines du galega officinalis (¹), répond à la formule C⁶H¹³N³. Les faits suivants permettent de préciser sa nature et d'établir, au moins comme très probable, sa constitution.

⁽¹⁾ G. TANRET, Comptes rendus, 27 avril 1914.

- 1. La galégine est dépourvue de pouvoir rotatoire : comme elle n'a pu être dédoublée à partir de son tartrate acide, ce n'est pas un racémique, mais un corps inactif par nature. Elle ne contient donc pas de carbone asymétrique.
- 2. La galégine est un corps non saturé, ainsi que le montrent son action sur la solution étendue et acide de permanganate de potasse qu'elle décolore à froid et son pouvoir de fixer du brome.
- 3. La galégine chauffée à commencement de distillation sèche donne la réaction classique du pyrrol.
 - 4. L'expérience suivante montre la nature de son noyau pyrrolique.

Dans un petit ballon à distillation on chauffe, au bain de glycérine, la base hydratée, telle qu'elle résulte de sa mise en liberté du sulfate par la soude et contenant environ 10 d'eau. Il y a d'abord départ de vapeur d'eau; puis, quand la température du bain atteint 180°-190°, la galégine entre en ébullition et se décompose. Il passe à la distillation un liquide incolore et des vapeurs ammoniacales : on recueille celles-ci dans HCl dilué; au fond du ballon reste une petite quantité d'un corps blanc cristallin, et une masse semi-liquide, jaunâtre, amorphe.

Le liquide distillé est soigneusement desséché sur de la potasse fondue, puis redistillé. Il est alors très fluide, à forte odeur ammoniacale, fumant à l'air et s'y carbonatant avec rapidité. Son analyse lui assigne la formule d'une méthylpyrrolidine C⁵H¹¹N. Il bout, à la pression ordinaire, à 105°-108°. Son chloroplatinate fond à 194°-196°. Ce sont là les caractères de la méthyl-3-pyrrolidine

CH² CH . CH² CH² NH

La méthyl-3-pyrrolidine apparaît donc comme constituant le noyau de la galégine.

5. Dès lors on peut concevoir la nouvelle base comme répondant à l'une des formules suivantes:

La première rattacherait la galégine à la plupart des alcaloïdes du groupe de la pyrrolidine (nicotine, cocaïne, hygrine, atropine, etc.) qui, comme l'a fait remarquer A. Pictet, ont une chaîne latérale à l'azote. La seconde rapproche la galégine de la proline (acide pyrrolidine-2-carbonique) où le groupement NH est libre.

Il semble bien que la seconde formule soit la vraie. Elle permet en effet de comprendre la formation des dérivés suivants, qui établissent l'existence

d'une double fonction amine dans la molécule :

Benzoylgalégine $C^sH^sN=C < NH-CO-C^sH^s$, obtenue par l'action du chlorure de benzoyle sur la galégine en présence de soude. Aiguilles fondant à 95° - 96° .

Galégine-diméthylpyrimidine $C^5H^{10}N-C \stackrel{N-C(CH^3)}{\sim} CH$, résultant de la condensation, avec perte de 2^{mol} d'eau, de 1^{mol} de galégine et de

1^{mol} d'acétylacétone. Lamelles fondant à 74°.

Oxalylgalégine $C^5H^9N = C \stackrel{NH-CO}{NH-CO}$, se produisant dans l'action de l'oxalate d'éthyle sur le bicarbonate de galégine. Elle cristallise avec $2H^2O$, qu'elle ne perd que vers 150° (comme dans le cas de l'oxalylguanidine; la galégine et la guanidine présentant du reste de nombreux points de ressemblance). Ses cristaux fondent à 203°-206°. Sa production est accompagnée de celle de l'éther oxamique $C^5H^9N = C \stackrel{NH-CO}{NH^2} \stackrel{C}{CO^2C^2H^5}$. Grands prismes fondant à 88°, et cristallisant avec une demi-molécule d'eau.

Benzilgalegine $C^5H^9N=C\sqrt{N=CO-C^6H^5}$, obtenue par l'action du benzile sur la galégine. Poudre cristalline fondant à 228°-230°. Le dérivé dibenzilé n'a pu être isolé.

6. Une des réactions les plus importantes de la galégine est celle qu'on obtient en la chauffant en matras scellé, à 100°, avec de l'eau de baryte : elle se dédouble alors, par hydratation, en méthyl-3-pyrrolidine et urée

$$C^{5}\,H^{0}\,N = C \sqrt{\frac{NH^{2}}{NH^{3}}} + H^{2}\,O = C^{5}\,H^{11}\,N + CO \sqrt{\frac{NH^{2}}{NH^{2}}}.$$

L'hydrolyse est complète en une heure : la solution agitée à l'éther lui cède la méthylpyrrolidine qu'on transforme ultérieurement en chloroplatinate. Après passage à CO², on évapore doucement la liqueur rési-

duelle: l'urée cristallise; on l'identifie par son point de fusion, sa décomposition par l'hypobromite de sodium, la formation du dérivé dixanthylé

au moyen du xanthydrol (Fosse).

Cette réaction, qui est quantitative, a pour corollaire la décomposition par l'hypobromite de sodium du radical urée contenu dans l'alcaloïde. Il en résulte une méthode de dosage dans laquelle, par le volume d'azote dégagé sur le mercure (on ne recueille en réalité que 82 pour 100 de l'azote théorique), on peut calculer d'une façon assez précise la quantité de galégine contenue dans une solution donnée.

En résumé, la galégine apparaît comme constituée par l'union d'une molécule de méthyl-3-pyrrolidine et d'une molécule d'urée, avec élimination d'une molécule d'eau, ou, ce qui revient au même, par la condensation de la méthylpyrrolidine et de la guanidine, avec départ d'une molécule d'ammoniaque.

CHIMIE ORGANIQUE. — Équilibre à la température ordinaire des formes énolique et aldéhydique, pour le formylsuccinate d'éthyle et le formyléthylsuccinate d'éthyle. Note de M. E. Carrière, présentée par M. A. Haller.

Les données relatives à l'équilibre des formes énolique et aldéhydique étant très rares jusqu'à présent, il m'a paru intéressant d'étudier les cas particuliers présentés par le formylsuccinate d'éthyle et le formyléthylsuccinate d'éthyle. En ce qui concerne le formylsuccinate d'éthyle, quelques résultats qualitatifs généraux obtenus par application de la méthode colorimétrique au perchlorure de fer ont été publiés par Wilhelm Wislicénus (Berichte, t. XXXII, p. 2839) et par Wilhelm Wislicénus, Émil Böklen et Félix Reuthe (Liebigs Ann., t. CCCLXIII, p. 341).

Le formylsuccinate d'éthyle peut exister soit sous forme énolique (I), soit sous forme aldéhydique (II):

(I)
$$CHOH$$
 COH $CH - CO^2C^2H^5$ (II) $CH - CO^2C^2H^5$ $CH^2 - CO^2C^2H^5$

Il importe de mentionner, pour l'exposé de la question qui nous occupe, que ce corps ne présente pas de point d'ébullition fixe, mais qu'il bout dans la région 129°-145°₁₅. Anderlini et Bovisi avaient donné Eb. = 125°-126°₁₆ (Gazzetta chimica

ital., t. XXII, C., p. 439); Wilhelm Wislicenus, Émil Böklen et Félix Reuthe (Liebigs Ann., t. CCCLXIII, p. 348) 137% pour le corps obtenu à partir du sel de cuivre, 125°-140° sous 12^{mm}-15^{mm} pour le corps provenant de la condensation du formiate et du succinate d'éthyle. Les diverses fractions que j'ai obtenues, distillant entre 129° et 148%, fournissent de bons résultats à l'analyse.

Le formyléthylsuccinate d'éthyle bout dans l'intervalle 135°-153% et les diverses

fractions donnent aussi de bons résultats analytiques.

J'ai fait usage de la méthode au brome de Kurt H. Meyer (*Berichte*, t. XLV, p. 2843-2864, et t. XLVII, p. 835) pour étudier l'équilibre des formes énolique et aldéhydique.

L'éther formylé est dilué dans $30^{\rm cm^3}$ d'alcool à $95^{\rm o}$, la solution est refroidie à $-7^{\rm o}$. J'ajoute successivement, en une dizaine de secondes, un excès d'une solution alcoolique de brome environ $\frac{n}{5}$ préparée au moment de son emploi et refroidie à $-7^{\rm o}$, puis quelques gouttes d'une solution de β -naphtol à 10 pour 100 pour produire la décoloration. Je verse quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium. Je chausse 4 minutes au bain-marie et je titre l'iode libéré à l'hyposulsite de sodium.

Les diverses fractions provenant de la distillation du formylsuccinate d'éthyle effectuée depuis plusieurs heures, comme le produit non distillé, reuferment 50 pour 100 d'énol. Le titrage, recommencé à plusieurs semaines d'intervalle, a toujours fourni le même résultat à 2 ou 3 pour 100 près.

Les diverses fractions provenant de la distillation du formyléthylsuccinate d'éthyle effectuée depuis plusieurs heures, comme le produit non dis-

tillé, renferment 37 pour 100 d'énol.

L'établissement de l'équilibre des formes énolique et aldéhydique pour le formylsuccinate d'éthyle et le formyléthylsuccinate d'éthyle dissous dans l'alcool absolu se fait lentement. Les résultats relatifs aux solutions de 4,643 pour 100 de formylsuccinate d'éthyle et de 5,274 pour 100 de formyléthylsuccinate d'éthyle sont représentés par les courbes ci-contre (fig. 1). Ajoutons-y les données suivantes:

Solution de formylsuccinate d'éthyle.

Solution de formyléthylsuccinate d'éthyle.

13,4 pour 100 d'énol

27 heures..... 23,5 pour 100 d'énol

4 jours..... 12,4 pour 100 d'énol

3 semaines... 17,2 pour 100 d'énol

La vitesse d'établissement d'équilibre, extrêmement faible au début, passe par un maximum, pour redevenir très petite au bout de quelques heures. La teneur en énol est très fortement diminuée par suite de la dissolution dans l'alcool.

Le titrage alcalin de l'énol au moyen de la potasse alcoolique de titre voisin de $\frac{n}{2,5}$ fournit les curieux résultats suivants : Le formylsuccinate d'éthyle, étendu pour le dosage, de deux fois son poids d'alcool absolu ou la solution alcoolique préparée depuis plusieurs heures renferment 97 pour 100 d'énol. Sous l'influence de la potasse, la rupture de l'équilibre paraît se faire en quelques secondes. Le formyléthylsuccinate d'éthyle ou

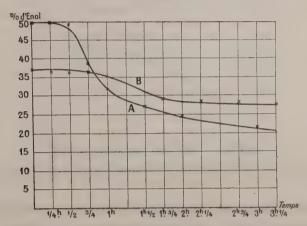


Fig. r. — A, courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'étable dans l'alcool absolu; B, courbe d'établissement d'équilibre du formyléthylsuccinate d'étable dans l'alcool absolu.

la solution alcoolique préparée depuis longtemps renferment 72 pour 100 d'énol.

Le formylsuccinate d'éthyle, présentant ce fait remarquable qu'il bout dans une vingtaine de degrés, on peut entrevoir la possibilité de séparer les deux formes par distillation fractionnée. C'est pour résoudre cette question, qui n'a pas été posée jusqu'à présent, que j'ai étudié les fractions de formylsuccinate d'éthyle récemment distillées. Ces fractions présentent des teneurs différentes en énol, qui varient d'ailleurs avec le temps.

C'est la fraction qui passe la première qui est la plus riche en forme aldéhydique, la teneur en énol croît, avec la température d'ébullition. A titre d'exemple de variation de la teneur en énol avec le temps, les résultats relatifs aux fractions extrêmes 134-140, et 145-151, sont représentés par les courbes ci-contre (fig. 2). Pour la fraction 134-140, l'équilibre s'établit par valeurs croissantes des pourcentages d'énol, pour la fraction 145-151, il s'établit au contraire par valeurs décroissantes. Ces teneurs différentes en énol pour les diverses fractions expliquent que l'ébullition

se produise dans une vingtaine de degrés. Au bout de quelques heures toutes les fractions sont identiques parce que l'équilibre est atteint, la teneur en énol est alors de 50 pour 100. A cause de cette grande vitesse d'établissement de l'équilibre, l'ébullition ne permet pas la séparation des formes

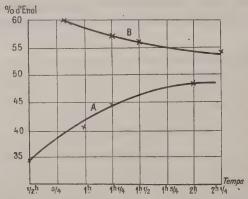


Fig. 2. — A, courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'éthyle (fraction Eb₁₉ = 135°-140°);
B, courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'éthyle (fraction Eb₁₉ = 145°-150°).

aldéhydique et énolique et l'on trouve effectivement que chaque fraction, distillée à nouveau, fournit des fractions analogues à celles précédemment obtenues. Nous essayerons de solidifier le formylsuccinate d'éthyle pour isoler, s'il est possible, une des formes.

CHIMIE ORGANIQUE ET BIOLOGIQUE. — Sur l'activité chimique du xanthy drol et son application au dosage de l'urée. Note de M. R. Fosse, présentée par M. E. Roux.

1. Si le xanthydrol manifeste une activité chimique, surprenante, à l'égard de substances minérales [hydroxylamine ('), eau oxygénée, hydrogène sulfuré (2), haloïdes métalliques et métalloïdiques (3)] ou de composés organiques artificiels [semi-carbazide ('), amides, thio-urée, phénylthio-urée, uréthane (4), composés méthyléniques (5)], il refuse par contre

⁽¹⁾ R. Fosse, Comptes rendus, t. 143, p. 749.

⁽²⁾ lbid., 1er novembre 1912.

⁽³⁾ R. Fosse et L. Lesage, Ibid., t. 142, p. 1543. — L. Lesage, Thèse, Lille, 1912.

^(*) R. Fosse, Comptes rendus, t. 145, p. 813.

⁽⁵⁾ R. Fosse et A. Robin, Ibid., t. 143, p. 239.

de s'unir, dans les conditions de nos expériences de dosage, à tout un ensemble de corps biologiques.

Cet alcool, qui, par ses singulières propriétés, semble cumuler plusieurs fonctions chimiques et peut être comparé, dans certains cas, à une base minérale, à un alcaloïde, à une quinone, à un peroxyde, à un diazoïque et à un aldéhyde, ne précipite pas de leur solution acétique, sous la forme de dérivés xanthylés, les produits biologiques ou les matériaux de l'urine, autres que l'urée, tels que:

Ammoniac, méthyl et diméthylamine.

Guanidine, créatine, créatinine, arginine [L. Hugounenq et A. Morel (')].

Glycocolle, acide hippurique, alanine, leucine, asparagine, acide aspartique, acide glutamique, tyrosine.

Acide urique, xanthine.

Albuminoïdes de l'œuf et du sang, gélatine, fibroïne, peptone de Witte. Glycérine, érythrite, mannite, glucose, lévulore, saccharose, dextrine, acides lactique, tartrique, citrique.

- 2. Aux combinaisons xanthylées, déjà décrites, nous en ajouterons de nouvelles, engendrées avec le concours de diverses substances, offrant des rapports plus ou moins éloignés avec la Biochimie : phénylurée, éthers carbamiques, biuret, diamides, succinimide, pyrrol et ses dérivés, diméthylaniline (²).
 - a. Xanthylphénylurée

$$O \stackrel{\textstyle C^6H^3}{\stackrel{\textstyle c}{C^6H^3}} CH - NH - CO - NH - C^6H^5.$$

Ce corps peu soluble se dépose en flocons volumineux, formés de cristaux microscopiques, par refroidissement de sa solution dans le toluène ou le xylène. Il fond avec décomposition, en un liquide coloré au-dessus et au-dessous de 220°, suivant la vitesse avec laquelle on élève la température.

b. Xanthylcarbamate de méthyte

Fines aiguilles fondant vers 193° (n. c.) après léger suintement vers 191°.

⁽¹⁾ L. HUGOUNENQ et A. MOREL, C. R. Soc. Biol., t. LXXIV, mai 1913, p. 1055.

^(*) Les conditions expérimentales dans lesquelles ces condensations se produisent ou ne se produisent pas, ne pouvant être indiquées ici, faute de place, figureront dans un a z tre Recueil.

Xanthylcarbamate d'isobutyle

$$O \left\langle \begin{array}{c} C^6 H^4 \\ C^6 H^4 \end{array} \right\rangle CH - NH - CO^2 \cdot C^4 H^3$$
.

Fusion (n. c.) 148°. Longues aiguilles très fines, groupées.

Xanthylcarbamate d'isoamyle

$$O \left\langle \begin{matrix} C^6 \, H^4 \\ C^6 \, H^4 \end{matrix} \right\rangle CH = NH = CO^2 \cdot C^6 \, H^{11}.$$

Fusion (n. c.) 145°.

c. Dixanthylbiuret

$$O < \begin{array}{c} C^6 \, H^4 \\ C^6 \, H^4 \end{array} \\ CH - NH - CO - NH - CO - NH - CH \\ \begin{array}{c} C^6 \, H^4 \\ C^6 \, H^4 \end{array} \\ O.$$

Fusion (n. c.) 260°.

d. Dixanthylmalonamide

$$O < \begin{array}{c} C^6 H^4 \\ C^6 H^4 \end{array} \\ CH - NH - CO - CH^2 - CO - NH - CH \\ \begin{array}{c} C^6 H^4 \\ \end{array} \\ O.$$

Fusion au-dessus ou au-dessous de 270° suivant la lenteur avec laquelle on élève la température.

Dixanthylsuccinamide

$$O < C_0 H_1 > CH - NH - CO - CH_2 - CH_3 - CO - NII - CH < C_0 H_2 > O.$$

Très peu soluble. Commence à se décomposer avant de fondre aux environs de 275° (n. c.) en un liquide brun.

e. Xanthylsuccinimide
$$O < \begin{array}{c} C^6 \Pi^4 \\ C^6 \Pi^4 \end{array} \\ C\Pi - N \\ CO - CH^2 \end{array}$$

Beaux cristaux brillants du 'xylène bouillant, fondant de 245° à 247° (n. c.) en un liquide peu coloré.

Acide xanthylsuccinamique

$$O \stackrel{C^6H^4}{C^6H^4}$$
 CH - NH - CO - CH² - CH² - CO²H.

Cristaux incolores de l'alcool, provenant de l'action de la potasse sur le corps précédent, fondant de 192° à 196° (n. c.). Le sel d'argent

$$O \left\langle \begin{array}{c} C^{6}H^{4} \\ C^{6}H^{4} \end{array} \right\rangle CH - NH - CO - CH^{2} - CH^{2} - CO^{2}Ag$$

se présente en aiguilles soyeuses blanches noircissant à la lumière.

f. Le pyrrol, l'indol, le scatol précipitent le xanthydrol de sa solution acétique pour former des dérivés xanthylés.

Dixanthylpyrrol

$$C^4 H^3 N \left(CH \left\langle \begin{array}{c} C^6 H^4 \\ C^6 H^4 \end{array} \right\rangle O\right)^2$$
.

Se dépose par refroidissement de sa solution benzénique en cristaux incolores, devenant opaques à l'étuve, commençant à se colorer, en tube étroit, vers 170° pour fondre avec décomposition de 195° à 200° en un liquide rouge violacé.

Dixanthylindol

$$\mathrm{C^8\,H^5\,N}\left(\mathrm{CH} {\stackrel{\textstyle C^6\,H^4}{\stackrel{\textstyle <}{\sim}}}\mathrm{O}\right)^2.$$

Se colore à partir de 190° et fond lentement en se décomposant depuis 205° jusqu'à 214° pour donner un liquide rouge foncé.

g. Diméthylanilinexanthylée

$$(\operatorname{CH}^3)^2\operatorname{N}. \longrightarrow -\operatorname{CH} \stackrel{\operatorname{C}^6\operatorname{H}^4}{\operatorname{C}^6\operatorname{H}^4} O,$$

aiguilles incolores fondant sur le bain de mercure à 157°-158°.

Le chlorhydrate O C6 H4 CH - C6 H4 N (CH3)2, HCl, cristallisé en aiguilles, est dissocié par l'eau en ses composants.

BOTANIQUE. — Sur le développement de l'appareil fructifère des Marchantiées. Note de M. Robert Douin, présentée par M. Gaston Bonnier.

Le développement de l'appareil fructifère des Marchantiées n'a été l'objet d'aucun travail. Il faut cependant citer une figure schématique de Bischoff (') représentant les archégones dressés sur un jeune capitule du Lunularia. Hofmeister (2) signale que l'inflorescence du Marchantia a son origine dans le développement en épaisseur et en longueur de la partie moyenne de la dernière pousse végétative et que les archégones du Reboula sont situés à la partie inférieure du réceptacle par suite de son développement en largeur. Enfin Cavers (3) explique que le jeune réceptacle du

⁽¹⁾ Bischoff, Bemerkungen über die Lebermoose, vorzüglich aus den Gruppen der Marchantieen und Riccieen (Nova Acta Ac. Leop. Car., 1843, cum 8 tab.).

⁽²⁾ Hofmeisten, Vergleichende Untersuchungen der Keimung, Entfaltung und Fruchtbildung höherer Kryptogamen und der Samenbildung der Gymnospermen, mit 33 Taf. Leipzig, 1851.

⁽³⁾ F. CAVERS, On the structure and biology of Fegatella conica (Ann. of Bot., t. XVIII, 1904, p. 87-120 with 2 pl. and fig.).

Fegatella apparaît « as a dome-like prominence, formed by active growth of the dorsal segments of the initial cells ».

Ce développement présente deux cas bien différents selon que le pédoncule est sillonné ou non.

[. Pédoncule sillonné. — Dans toutes les Marchantiées à pédoncule sillonné, c'est le *point végétatif du thalle* qui donne naissance au capitule fructifère de la manière suivante :

Exemple. — Reboulia hemisphærica Raddi:

Le point végétatif du thalle forme un petit mamelon dont toutes les cellules périphériques sont en voie de division; il s'allonge peu à peu en se redressant. Sa partie postérieure correspondant au dessous du thalle est creusée d'une petite rigole : c'est le début du sillon pédonculaire qui, au cours du développement, va s'agrandir par l'allongement et le repliement de ses bords latéraux.

En même temps, le jeune capitule va croître inégalement de façon à rensler sa partie supérieure. A ce moment on peut déjà voir le début du développement des archégones qui sont dressés tout en présentant une légère courbure tournée vers le capitule, courbure qui s'accentuera avec l'inégalité de croissance de ce dernier, de manière que le col des archégones soit toujours dans une position plus ou moins verticale. Enfin le ventre des archégones devenu la coiffe avec le sporogone inclus finit par être complètement renversé. Le col des archégones se flétrit et ceux-ci se trouvent entièrement enveloppés par les bords du capitule qui s'allongent et se replient pour former les involucres.

Les parties inférieures du capitule, correspondant aux espaces interarchégoniaux, s'accroissent aussi de façon à ménager des cavités arrondies en se recourbant vers le pédoncule.

Le capitule est alors entièrement constitué; il est encore très petit (quelques millimètres de diamètre) et paraît sessile; il va maintenant grossir pendant que le pédoncule va s'allonger par multiplication et surtout par élongation de ses cellules. Les cellules épidermiques des cavités arrondies vont alors donner des poils absorbants qui se comporteront comme nous l'avons décrit dans une Note (1) précédente.

Le développement des capitules du *Grimaldia dichotoma* Raddi et du *Fimbriaria Lindenbergiana* Corda est tout à fait semblable, et les archégones sont dressés à l'origine : c'est là un fait général que nous avons constaté aussi chez le *Peltolepis grandis* Ldbg. et le *Fegatella conica* Corda.

⁽¹⁾ ROBERT DOUIN, Sur les dispositifs de l'absorption de l'eau dans le capitule femelle et le disque mâle des Marchantièes (Comptes rendus, t. 157, 24 novembre 1913, p. 997).

II. Pédoncule non sillonné: Premier exemple. — Clevea Rousseliana, Leitgeb.

Le capitule provient d'un point végétatif spécial qui naît immédiatement en arrière de celui du thalle. Comme dans le cas précédent, le capitule débute par un petit mamelon sur les bords duquel se montrent les archégones dressés. Au fur et à mesure de sa croissance inégale, ils sont déplacés par lui, jamais toutefois jusqu'à être complètement renversés; ils arrivent à peine à prendre une position horizontale.

Ce développement est beaucoup plus simple que le précédent. Comme il n'y a pas

de sillon pédonculaire, il n'y a pas formation de cavités dans le capitule.

Le capitule du *Plagiochasma italicum* de Not. présente un développement identique.

Deuxième exemple. — Lunularia cruciata Dumt:

Chez le Lunularia cruciata, le thalle se bifurque, ce qui produit deux points végétatifs qui se comporteront très différemment : l'un continue à se cloisonner et il en résulte un lobe qui se place dans le prolongement du thalle primitif, pendant qu'un nouveau point végétatif qui donnera le capitule naît un peu en arrière de l'autre qui cesse presque aussitôt de se diviser.

Mais le grand lobe, se bifurquant de nouveau, se conduira exactement comme le thalle primitif, sauf que le capitule naîtra de l'autre côté, et ainsi de suite, de sorte que l'ensemble des capitules femelles du *Lunularia* présente une disposition alterne

très frappante.

Les archégones dressés au début finissent par devenir latéraux comme dans l'exemple précédent.

III. Développement du sporogone du Corsinia marchantioides Raddi. — Ce développement présente un certain intérêt en raison de la nouvelle classification proposée pour les Marchantiacées. Il n'a pas été étudié sérieusement; seul Leitgeb (¹) a donné une figure représentant deux états de son développement.

Les archégones naissent sur le thalle immédiatement en arrière du point végétatif, et, si la fécondation a lieu, ils se développent en même temps que le thalle continue à s'allonger, si bien qu'à maturité les sporogones se

trouvent rejetés en arrière.

IV. CLASSIFICATION. - Il résulte de ce qui précède un nouveau classe-

⁽¹⁾ Leitgeb, Untersuchungen über die Lebermoose, Heft VI. Die Marchantiaceen und allgemeine Bemerkungen über Lebermoose. 158 S., in-4°, mit 11 lith. Taf. Graz, Leuschner und Lubensky, 1881.

ment des Marchantiacées analogue à celui des Jungermanniacés acrogynes

et anacrogynes.

On a ainsi les Marchantiées acrogynes dont le pédoncule sillonné termine le thalle qui ne peut plus s'allonger que par une ramification subflorale et les Marchantiées anacrogynes dont le pédoncule non sillonné naît latéralement sur le thalle qui peut s'allonger indéfiniment.

Au premier groupe nous rattacherons les Targioniées et au second

groupe les Corsiniées.

En résumé, le capitule femelle des Marchantiées provient soit du point végétatif du thalle, soit d'un point végétatif qui naît en arrière de celui-ci : cette différence d'origine peut servir de base à une nouvelle classification.

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — Sensibilité de l'oreille physiologique pour certains sons musicaux. Note de M. MARAGE, présentée par M. d'Arsonval.

Dans un travail présenté à l'Académie des Sciences, le 9 janvier 1905, j'ai montré que pour chaque voyelle il existe une note sur laquelle il faut un minimum d'énergie pour la faire entendre : c'est du reste l'origine du « allo » téléphonique.

Il était intéressant de savoir si l'oreille possède également une sensibilité spéciale pour certains sons musicaux accompagnés de nombreux harmoniques.

Expériences. — Les expériences ont été faites de la façon suivante :

Les 300 élèves qui suivent à la Sorbonne le cours de Physiologie de la parole et du chant ont été divisés en deux séries; on leur a fait entendre les mêmes morceaux de musique du xviº et du xviiº siècle successivement sur le piano et sur les instruments de l'époque, clavecin, clavicorde, luth et viole (¹). Les élèves devaient noter leurs impressions physiologiques et musicales.

Je ne parlerai ici que des impressions physiologiques.

Résultats. — Sur 300 auditeurs il y a eu 142 copies, c'est-à-dire qu'en-

⁽¹⁾ Piano, cordes frappées; clavecin, cordes métalliques pincées mécaniquement; clavicorde, son produit par le contact avec la corde d'un signet mobile fixé à la touche; luth, instrument à cordes de boyau pincées avec le doigt; viole, instrument à cordes de boyau frottées avec l'archet.

viron 50 pour 100 des élèves ou n'ont pas eu d'impressions ou n'ont pas voulu les écrire; les copies étaient anonymes; la seule indication était la profession de l'auteur.

Les élèves se divisent de la façon suivante :

51 musiciens ou chanteurs professionnels.

25 cultivés, c'est-à-dire connaissant la musique et en faisant par goût.

34 n'ayant aucune connaissance musicale.

15 scientifiques, professeurs de sciences, élèves de Polytechnique, de Centrale ou de la Faculté, et 19 professeurs ou élèves littéraires.

Valeur des copies. — Il ne suffisait pas de noter ses impressions physiologiques, il fallait encore que ce travail fût fait avec un certain ordre et eût une certaine valeur d'analyse des sensations éprouvées.

Les cultivés viennent en tête: 77 pour 100 d'entre eux ont remis de très bonnes copies; les professeurs de chant et de musique arrivent ensuite avec 62 pour 100 de bonnes copies; plusieurs de ces derniers manquent de culture générale et ils ont parfois dans leur éducation des trous étonnants dont ils ont conscience, puisque, bien qu'ayant pour la plupart dépassé la quarantaine, ils viennent suivre des cours à la Sorbonne.

Il faut donc avant de se spécialiser avoir une culture générale; la même remarque a du reste été faite pour les élèves de Polytechnique.

Les scientifiques sont très supérieurs aux littéraires; 47 pour 100 des premiers contre 35 pour 100 des seconds ont remis d'excellentes copies; les scientifiques ont des idées nettes, exprimées en quelques lignes. Les littéraires font des descriptions longues, intéressantes, agréables à lire, mais il est souvent difficile de savoir au juste les sensations qu'ils ont éprouvées.

Les non cultivés arrivent avec 20 pour 100 de bonnes copies, parmi lesquelles il y en a d'excellentes qui n'auraient pas été déplacées parmi celles des cultivés et des musiciens.

Sensations physiologiques. — Les sons métalliques du clavecin sont désagréables pour la moitié au moins des nerfs auditifs. Ils causent une véritable souffrance à beaucoup d'auditeurs, tandis que les sons graves des violes sont goûtés par la presque unanimité des élèves.

Il s'ensuit que les automobiles devraient être munies de deux sortes de trompes; l'une à son grave pour les villes, portant peu loin et ne fatiguant pas l'oreille des citadins; l'autre à son aigu ayant une grande portée, irritant l'oreille et forçant les piétons à faire attention.

Deux phénomènes de suggestion curieux ont été observés :

- a. L'artiste qui tenait le piano était insluencé d'une façon très nette par le jeu de celui qui employait les instruments anciens et réciproquement; ils prenaient instinctivement le même rythme et la même façon de jouer.
- b. Après la première séance, il avait été convenu que le piano serait changé; l'instrument était neuf, et l'on avait trouvé que les sons qu'il rendait étaient peu harmonieux.

Vingt élèves de la première série avaient désiré assister à la seconde série qui avait le même programme. Ils ont tous noté que le nouveau piano était très supérieur au premier; or, par suite de certaines circonstances, que j'ignorais du reste avant la séance, l'instrument était le même, mais le pianiste avait changé.

Transformation des sensations par l'habitude. — L'habitude d'entendre un instrument a une grande importance; l'oreille trouve plus agréables les sons auxquels elles est accoutumée, probablement parce qu'un moindre effort suffit pour les écouter et les comprendre. Cependant l'oreille s'accommode très vite aux sons nouveaux; c'est ainsi que, dans plusieurs copies, le son du clavecin fut jugé d'abord très désagréable, puis supportable, enfin possédant certaines qualités.

Conclusions. — Ces expériences sont intéressantes, parce qu'elles montrent nettement la sensibilité de l'oreille physiologique pour certains sons musicaux.

Elles ont pu être réalisées grâce à M. Gaveau et à M. Dolmetsch, qui a bien voulu prêter le concours de ses élèves et de ses instruments anciens.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — Interdépendance de l'hypotension artérielle périphérique et de l'hypertension artérielle viscérale. Note (¹) de M. A. Moutier, présentée par M. A. Dastre.

Dans une Note précédente (Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 1831) j'ai montré qu'on pouvait fréquemment observer en clinique le phénomène du balancement circulatoire. La compression exercée extérieurement et

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 11 mai 1914.

capable d'aplatir l'artère périphérique peut devenir inférieure à la valeur normale, la paroi cédant plus facilement qu'à l'ordinaire (artério-anélastose par amollissement). Or, souvent on constate que cet état des artères périphériques est la contre-partie d'un état inverse des artères centrales ou profondes. Cette artério-anélastose par amollissement peut être compensatrice et dépendante d'une artério-anélastose par durcissement existant dans la région centrale du corps. Étant donnés les très nombreux cas observés jusqu'à ce jour, je puis dire maintenant que le plus souvent (il existe quelques exceptions et j'en rapporterai prochainement un exemple) la vaso-dilatation externe est la conséquence d'une vaso-constriction interne. En d'autres termes, le plus souvent l'hypotension radiale est dépendante d'une hypertension abdominale.

L'expérience se présente ainsi :

Considérant un hypotendu, on ramène sa tension radiale à la normale suivant le moyen que j'ai indiqué précédemment (en le soumettant localement au niveau de la région abdominale à l'action de la petite cage) : cela fait, on expose le même sujet (toujours au niveau de la région abdominale) à l'action des courants intermittents ou à un massage léger; on voit alors l'hypotension radiale se reproduire.

J'ai pu faire passer ainsi la tension radiale d'un sujet de 8 à 15; la ramener à 8; puis la faire remonter encore à 15 par des applications successives

soit de petite cage, soit de courants intermittents.

Ces expériences peuvent, je crois, être considérées comme un aspect nouveau de la loi du balancement circulatoire, de MM. Dastre et Morat.

HYGIÈNE. — Action du refroidissement sur les gouttelettes microbiennes. Note de MM. A. Trillat et M. Fouassier, présentée par M. Roux.

De même que les fines poussières, les microbes vivants jouent dans l'atmosphère le rôle de noyaux de condensation d'humidité : cette opinion que nous avons pu vérifier directement par l'expérience (') permet déjà de conclure a priori à la présence de nombreuses gouttelettes microbiennes en suspension dans l'atmosphère, gouttelettes dont les dimensions doivent dépendre de celles des germes. Leur existence est du reste démontrée expé-

⁽¹⁾ Pour faire cette constatation, nous nous sommes servis d'un appareil qui sera décrit dans une Revue spéciale et qui est construit d'après le principe de celui de Coulier que nous avons modifié pour l'étude de la formation des gouttelettes sous l'influence de centres de condensation.

rimentalement par l'analyse bactériologique de la pluie et des brouillards. Rappelons aussi que Flügge et ses élèves, et nous-mêmes, avons montré qu'elles pouvaient être engendrées dans un grand nombre de circonstances.

Poursuivant nos recherches sur les propriétés de ces gouttelettes, nous avons étudié l'influence exercée sur elles par le refroidissement. La question peut être examinée différemment selon qu'on envisage le refroidissement total ou partiel d'une buée microbienne ou l'influence du refroidissement d'un volume d'air communiquant avec l'atmosphère microbienne. Cette Note résume les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de ces trois cas.

Les atmosphères qui ont servi aux expériences ont été obtenues en pulvérisant à saturation dans des récipients stérilisés, de 10¹ à 50¹, une émulsion aqueuse provenant de la dilution dans 50^{cm²} d'eau de 2^{cg} de raclage de la partie superficielle d'une culture sur gélose du microbe expérimenté. On obtient une buée microbienne qui s'éclaircit complètement après quelques minutes par le dépôt des plus grosses gouttelettes. Après 15 minutes environ, l'air du récipient ne contient plus que des gouttelettes de dimensions variables, invisibles à l'œil. Pour les gouttelettes dont les dimensions sont voisines de 1^µ, nous avons calculé par l'expérience et vérifié par la formule de Stockes que leur vitesse de chute était suffisamment lente pour se prêter à toutes nos conditions d'expériences.

Nous indiquerons que nos essais ont été faits d'une manière générale sur une variété de microbes, pathogènes ou non, parmi lesquels nous citerons : le B. prodigiosus, le Colibacille, le B. typhique, le Pyocyanique, le Proteus, le B. subtilis et quelques variétés de Sarcine. Mais le microbe de choix a toujours été le B. prodigiosus dont la coloration facilite la recherche et la numération.

I. Influence du refroidissement total. — Le refroidissement obtenu par brusque décompression de la masse d'une atmosphère chargée de goutte-lettes microbiennes et renfermée dans notre appareil spécial a pour effet, conformément aux lois de la Physique, de grossir considérablement les fines gouttelettes microbiennes en suspension dans l'atmosphère du récipient, de les rassembler et de les faire tomber sous forme de pluie entraînant une partie des germes microbiens. L'analyse bactériologique de l'air du récipient a montré que cet entraînement n'était pas complet, même après une série de six condensations faites dans des conditions variées.

II. Refroidissement partiel: action des surfaces refroidissantes. — Le refroidissement d'un point quelconque d'une buée microbienne a pour effet d'attirer rapidement les gouttelettes microbiennes dans cette direction, tandis que la chaleur les repousse. Ce double résultat est illustré par l'expérience suivante qui consiste à plonger verticalement des terrains de culture refroidis ou chauffés, dans une buée microbienne. Dans ce but, on se sert de larges tubes à essais revêtus extérieurement de gélose nutritive adhérente et qu'on remplit d'eau chaude ou d'eau froide. En plongeant un semblable système de tubes disposés en quinconce dans l'atmosphère microbienne renfermée dans un récipient de 10¹, pendant le court espace de temps de 30 secondes, on constate après la période d'incubation nécessaire que les gouttelettes microbiennes se sont portées presque uniquement sur les surfaces refroidies. C'est ce qu'exprime le Tableau suivant concernant le B. prodigiosus (température de la buée 15°).

D'autres dispositifs dans lesquels les surfaces refroidissantes étaient diversement placées ont démontré que le phénomène se produisait dans tous les sens.

III. Refroidissement à distance. — L'action la plus remarquable est celle qui est obtenue par un abaissement de température à distance, qu'il s'agisse d'une surface refroidie ou d'une masse d'air en communication avec l'atmosphère microbienne; on constate dans les deux cas un transport microbien presque immédiat. Pour en faire la démonstration, on met en communication un récipient contenant une buée microbienne, au moyen d'un tube de 1° de diamètre et de 1°, 20 de longueur, avec un deuxième récipient de même capacité (10¹) au centre duquel se trouve exposé le terrain de culture servant en même temps de surface refroidissante selon la technique précédente. Les deux récipients en communication étant primitivement à la même température, le transport microbien s'effectue dès qu'on rompt l'équilibre par l'introduction de la surface refroidissante. Mais on réalise le transport microbien à une distance beaucoup plus considérable si l'on procède par le refroidissement d'une masse d'air en communication avec l'atmosphère microbienne.

C'est ainsi qu'on réussit sans difficulté la même expérience avec un tube de 25^m de longueur, plusieurs fois recourbé, et reliant les deux récipients,

l'un contenant la buée microbienne, l'autre contenant la gélose nutritive et refroidie (').

La connaissance de ces résultats dont l'interprétation physique n'apparaît pas de suite à l'esprit, intéresse l'hygiène à plusieurs points de vue. Elle fait prévoir que les gouttelettes microbiennes de l'atmosphère sont entraînées en grande partie dans le début de leur condensation produite par le froid ou la dépression barométrique, mais que certaines d'entre elles peuvent échapper longtemps à l'effet de la condensation. Elle montre que ces gouttelettes, malgré leurs noyaux de condensation, semblent être entraînées comme la vapeur d'eau : il s'agit en quelque sorte d'une distillation qui peut les fixer, les localiser, et même les sélectionner, par rapport à leurs dimensions, dans des régions déterminées sous l'influence d'un abaissement de température.

Peut-être la connaissance de ces résultats permettra-t-elle dans l'avenir d'appliquer le froid à la purification de l'air des locaux.

HISTOLOGIE COMPARÉE. — Sur quelques particularités de la fibre nerveuse des batraciens et sur les soi-disant altérations de la gaine de myéline, considérées comme conditionnant des changements d'excitabilité des nerfs. Note (2) de M. J. Nageotte, présentée par M. d'Arsonval.

Je me propose d'étudier, dans les nerfs des batraciens, certaines dispositions encore imparfaitement connues, susceptibles de donner lieu à des erreurs d'observation et d'interprétation, comme le montre le travail de MM. L. et M. Lapicque et R. Legendre, publié ici même (Comptes rendus, t. 458, 14 mars 1914, p. 803). Les altérations de la gaine de myéline sous l'influence de divers agents, décrites par ces auteurs, n'existent pas; je m'en suis assuré par un contrôle minutieux.

I. Les étranglements de Ranvier, les ampoules et les cônes juxta-annulaires. — Les étranglements, chez les anoures et les urodèles, sont très différents de ceux des mammifères. Les ampoules de Ranvier se prolongent, du côté de l'étranglement, par un tronc de cône, dont la petite

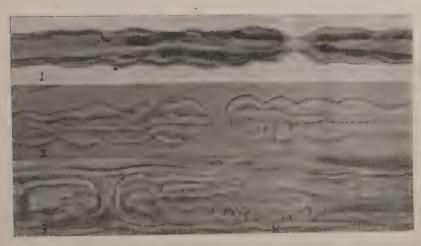
⁽¹⁾ Au cours de ces expériences dont on ne peut donner ici qu'un aperçu, nous avons pris les précautions nécessaires pour éviter les erreurs dues à l'échauffement accidentel.

⁽²⁾ Présentée dans la séance du 11 mai 1914.

base répond à l'ouverture du canal cylindrique creusé dans l'épaisseur de la gaine de myéline pour le passage de la portion étroite du cylindraxe (fig. 1 et 2). Cette région est excessivement altérable.

Les ampoules juxta-annulaires des batraciens sont remarquables par les plis très accentués de leur gaine de myéline; ce sont les *crêtes longitu-dinales* et les *mamelons arrondis* de Ranvier. Il importe d'établir rigoureusement la réalité de ces plis à l'état frais.

On peut procéder ainsi : sous le sciatique dénudé, on passe les deux branches d'un U découpé dans une feuille mince d'étain (0^{mm}, 15). Les extrémités sont rabattues et pincées sur le nerf qui est ensuite coupé de part et d'autre; l'ensemble peut être porté entre lame et lamelle sous le microscope. La préparation est suffisamment



transparente pour permettre de prendre des fibres superficielles une idée précise, dans des conditions où la tension normale du nerf est conservée et où les altérations traumatiques sont réduites au minimum. On dissocie ensuite un sciatique frais de grenouille, en employant le procédé indiqué par Ranvier, et l'on peut rencontrer, en faisant un très grand nombre de préparations, soit des faisceaux entiers qui contiennent superficiellement des fibres intactes, soit même, ce qui est plus rare, des fibres intactes complètement isolées, le plus souvent détendues (fig. 2).

Enfin, on traite par l'acide osmique le sciatique en place; aussitôt rigide, on le dissocie dans le liquide de Ringer. Les tubes nerveux, à demi fixés en extension normale, ne montrent aucune modification du fait du réactif, sauf que la myéline est gris bleuâtre (fig. 1).

En contrôlant ainsi les images les unes par les autres, on arrive à la conclusion que les crêtes et les mamelons arrondis de Ranvier ne sont

nullement des artefacts chez les batraciens ('); on les voit s'étendre sur une région de 50\mu à 100\mu de part et d'autre de l'étranglement.

La myéline est donc, chez les batraciens, beaucoup trop large au niveau de l'extrémité des segments; ses grands plis longitudinaux résultent de cet excès d'étoffe, variable suivant la section transversale considérée. La myéline, malgré l'action de la tension superficielle, ne peut pas réduire sa surface en augmentant son épaisseur; celle-ci est fixée par des forces moléculaires. Les images observées dans les dissociations sont forcément compliquées, difficiles à lire. La gaine de myéline à partout une épaisseur uniforme, mais en coupe optique les plis, d'ailleurs variables suivant la tension de la fibre, donnent à un œil peu exercé l'impression irrésistible d'épaississements localisés (fig. 3, ×), qui pourtant ne se forment jamais dans les conditions où les auteurs se sont placés.

II. Propriétés physiques de la gaine de myéline. — La gaine de myéline, optiquement homogène, se comporte comme une pile de lames minces, de 1^{mol} ou 2^{mol}; entre ces lames, il faut admettre des frictions lors des déformations traumatiques.

Sous l'influence des tractions et des pressions, il se forme de petites hernies sphériques qui font saillie soit en dedans, soit en dehors de la fibre, et dont la cavité ne s'oblitère pas, ni ne se clôt; elles peuvent s'allonger en doigt de gant et se compliquer. En se combinant avec les plis normaux de la gaine, elles donnent l'illusion de « ces excroissances... surtout marquées aux environs des étranglements de Ranvier où elles forment, d'une façon précise, des digitations remarquables » (loc. cit.). Ces hernies peuvent n'être constituées que par une partie dés lamelles, le reste demeurant en place, et alors leur cavité se termine par une dilatation triangulaire dans l'épaisseur de la gaine de myéline; elles peuvent se détacher, par section de leur pédicule, et donner naissance à une sphérule, toujours creuse; enfin elles peuvent rentrer très lentement dans la paroi et disparaître complètement.

⁽¹⁾ Il n'en est pas de même dans le sciatique du lapin où les plis n'existent pas à l'état frais et résultent de la rétraction artificielle du réseau protoplasmique marginal de la cellule de Schwann. Ce réseau, à l'état frais, fait saillie à la surface de la fibre; au contraire, chez les batraciens, où il est peu développé, ses branches longitudinales se cachent dans les plis de l'ampoule et ses travées transversales, plus grêles, suivent les sillons entre les mamelons arrondis.

Lorsqu'un cylindraxe est sectionné, ce qui se produit dans la dégénération wallérienne et aussi parfois dans les dissociations, au niveau de compressions limitées, les surfaces de section se recouvrent immédiatement d'une coupole sphérique de myéline, sans solution de continuité, et les deux bouts s'écartent toujours notablement l'un de l'autre. Jamais ce phénomène, si visible, ne se produit sous l'influence de la cocaïne ou du chloroforme employés à n'importe quelle dose. Ce sont de simples plis transversaux artificiels de la myéline que MM. L. et M. Lapicque et R. Legendre ont pris pour des coupures du cylindraxe.

HISTOLOGIE. — Les formations nucléaires de la cellule auditive interne.

Note de M. Vasticar, présentée par M. Henneguy.

Le noyau de la cellule auditive interne engendre par son activité formatrice des formations particulières qui naissent du sein même de sa substance nucléaire (n., fig. 1, 2, 3).

Elles apparaissent sous la forme de corps plus ou moins arrondis siégeant au pôle superficiel du noyau et sont constituées par une substance amorphe, opaque, qui offre la plus grande analogie d'aspect avec celle des formations globuleuses de soutien que j'ai décrites antérieurement (1).

On peut considérer à ces corps un segment extra-nucléaire et un autre intra-nucléaire.

Le premier varie de forme et de volume suivant les régions. A la base du limaçon on trouve une forme irrégulièrement ovoïde, plutôt conique à sommet arrondi, avec des surfaces latérales légèrement déprimées, qui repose, par sa partie profonde, dans une dépression correspondante du noyau (f. o., fig. 1). Son sommet arrive au contact de la lame protoplasmique de la cellule assez épaisse en cette région et qui forme dôme au-dessus de lui. Ce corps restant incolore n'a pour ligne de contour que celle qui lui est fournie par la coloration des tissus voisins. Son grand axe est orienté en dehors. Les dimensions de ce corps atteignent le tiers environ du diamètre du noyau (photogr. 1).

Le segment intra-nucléaire est constitué par un prolongement basal qui gagne le centre du noyau (s. i. n., fig. 1). Il est cylindrique ou cylindro-

⁽¹⁾ Comptes rendus du 4 mai 1914, p. 1280.

conique. Le noyau de la figure 1 offre une disposition particulière qui permet de se rendre compte de l'existence de ce corps. Il est entr'ouvert à sa partie supérieure et l'on distingue au microscope, bien mieux que sur la photographie, ce prolongement pénétrant jusqu'au tiers, au moins, de

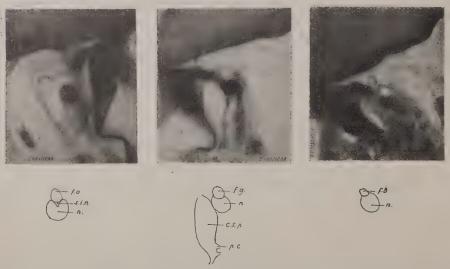


Fig. 1, 2, 3. — Coupes sagittales du limaçon du lapin adulte. Premier tour de spire. Surcoloration à l'hématoxyline. Grossissement 1110 : 1.

Abrév.: c. c., champs circulaires de la surface cochléaire de la cellule de recouvrement; c. r., cellule de recouvrement; c. s. p., corps de soutien principal de la région acoutisque interne; f. b., formation en bâtonnet du segment extra-nucléaire; f. g., formation globuleuse du segment extra-nucléaire; f. o., formation ovoïde du segment extra-nucléaire; n., noyau de la cellule ciliée interne; p. c., points d'origine des prolongements en cerceaux; s. i. n., segment intra-nucléaire.

l'épaisseur du noyau. Ce prolongement a un diamètre inférieur à celui du segment extra-nucléaire.

La configuration générale de cette formation revêt l'aspect phalloïde. La figure 2 montre une formation nucléaire plus volumineuse que la précédente appartenant aussi au premier tour de spire. Elle est plutôt globuleuse et ses dimensions égalent les trois quarts de celles du noyau $(f \cdot g \cdot, fig \cdot 2)$. Le pôle superficiel du noyau est fortement déprimé et se voit, sur la coupe, sous la forme d'un croissant dont la corne externe remonte sur le tiers inférieur du bord correspondant du segment extranucléaire. On remarque, sur cette préparation, que le noyau est juxtaposé au corps de soutien principal de la cellule ciliée interne (c. s. p., fig. 2) de

la partie inférieure duquel naissent les prolongements circulaires en cerceaux que j'ai signalés dans une Note précédente (p. c., fig. 2) (1).

Sur la figure 3, la formation nucléaire est représentée par un bâtonnet court et trapu, à surfaces convexes (f. b., fig. 3). Sa hauteur ainsi que sa largeur n'atteignent plus que le tiers du diamètre du noyau. C'est la forme la plus fréquente dans les régions moyenne et supérieure du limaçon. La formation reproduite par la photographie 3 est particulièrement démonstrative. Elle apparaît comme un corps brillant au milieu des éléments de



Fig. 4.

la préparation surcolorés par l'hématoxyline. Sa différenciation a été obtenue par les procédés habituels de décoloration.

Cette formation semble parfois faire défaut. Elle existe néanmoins, mais alors très réduite, dépassant à peine par son extrémité mousse le rebord nucléaire.

D'une façon générale la forme globuleuse se rencontre dans les régions de l'organe où une couche épaisse de protoplasme est interposée entre le noyau et la tectoria, c'est-à-dire à la base de l'organe. Dans les régions supérieures où cette couche est plus restreinte, c'est la forme bâtonnet cylindrique pure qui domine.

L'extrémité libre du bâtonnet est toujours en contact avec la lame protoplasmique sus-jacente. La traverse-t-il ou non quand cette dernière est réduite à l'état de simple feuillet? La question n'est pas résolue. Quoi qu'il en soit, je remarque sur la surface cochléaire de la cellule de recouvrement (c. r., fig. 4) et dans le prolongement même de chaque bâtonnet un point vivement coloré situé au centre d'un petit champ circulaire sans granulations et en légère saillie, qui est limité lui-même par un cercle coloré régulier (c. c., fig. 4).

Ces productions nucléaires n'appartiennent pas spécialement aux noyaux des cellules ciliées internes. On les retrouve, mais avec un développement moindre, dans les noyaux des cellules ciliées externes où elles sont en contact avec la partie évasée et dense du cône endoplasmique qui coiffe le pôle supérieur de ces noyaux.

⁽¹⁾ Comptes rendus du 4 mai 1914, p. 1280.

Les noyaux des cellules de Deiters présentent de même un bâțonnet cylindrique. Il est plus grêle et plus court.

ZOOLOGIE. — Propriétés venimeuses de la salive parotidienne d'une Couleuvre aglyphe, Coronella austriaca Laurenti. Note (1) de M^{me} MARIE PHISALIX, présentée par M. Edmond Perrier.

La propriété toxique de la salive sécrétée par la glande parotidienne des couleuvres n'a été observée jusqu'à présent parmi les Colubridés aglyphes que chez Xenodon severus Linné, Tropidonotus natrix Linné, et Tropidonotus viperinus Latreille.

Poursuivant nos recherches sur l'apparition de la fonction venimeuse chez les serpents, nous avons rencontré un cas nouveau de venimosité salivaire chez une de nos couleuvres indigènes, la Coronelle (Coronella austriaca Laur.).

L'exemple est d'autant plus remarquable que, d'une part, la glande parotide, très petite (pas plus grosse qu'un grain de mil à l'état frais, n'atteignant pas en poids 1^{mg} à l'état sec), sécrète un produit très actif; et que, d'autre part, l'appareil inoculateur n'est aucunement différencié, les dents maxillaires étant petites, toutes égales ou subégales.

Le prélèvement, le broyage et la macération des glandes fraîches dans l'eau distillée ou salée à 7 pour 1000, la filtration du produit sur coton de verre, opérations effectuées avec les précautions aseptiques usuelles, donnent un liquide incolore, légèrement visqueux, neutre aux réactifs, et qui peut être utilisé directement aux inoculations.

Action sur le lapin par injection intra-veineuse. — La dose de 1ºm³, correspondant aux deux glandes d'une couleuvre, inoculée dans la veine marginale de l'oreille d'un lapin, du poids de 15008, plonge aussitôt celui-ci dans une stupeur qui dure une dizaine de minutes, pendant lesquelles le sujet, immobile et tête pendante, se montre insensible à toute excitation. Puis il semble s'éveiller, se redresse et commence à circuler, mais par des mouvements des pattes postérieures seulement, de petits sauts, qui entraînent par glissement toute la région antérieure du corps et la tête, incapables d'effectuer un mouvement propre. Au bout de quelques sauts, le lapin devient anhélent; il pousse un petit cri bref, tombe sur le flanc, pupilles dilatées, et la respiration brusquement arrêtée, tandis que le cœur continue à battre pendant 1 ou 2 minutes.

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 11 mai 1914.

L'action est donc foudroyante et entraîne la mort, en 15 à 20 minutes, par arrêt respiratoire.

A l'autopsie, faite aussitôt, on constate que l'oreillette gauche du cœur exécute encore quelques battements; dans les cavités du cœur et des gros vaisseaux, le sang est fluide; seul le poumon droit présente quelques infarctus; les autres viscères ont un aspect normal.

Action sur le cobaye par injection sous-cutanée. — Il faut la quantité de liquide correspondant à la macération de six glandes pour entraîner la mort d'un cobaye pesant de 3008 à 4008.

L'action du venin se traduit presque aussitôt par de la gêne, de l'irrégularité et du ralentissement des mouvements respiratoires, qui vont s'accentuant progressivement. Le sujet a de l'hypersécrétion lacrymale, nasale et trachéale, et il survient du rhoncus; il reste flasque et somnolent. La température centrale reste stationnaire ou s'élève de quelques dixièmes de degré; ce n'est que vers la période agonique qu'on observe un refroidissement marqué. La mort survient par paralysie de la respiration, au bout de 5 à 6 heures.

A l'autopsie, l'action locale se réduit à une légère infiltration gélatineuse incolore; il n'existe ni hémorragies, ni apoplexie intestinale. Seuls les poumons sont congestionnés, par taches ou par lobes; les vaisseaux de la trachée sont dilatés, et des mucosités spumeuses encombrent les voies aériennes antérieures.

Action sur le moineau par injection intra-musculaire. — Il suffit de la dose correspondant à $\frac{1}{6}$ de glande pour entraîner, en moins de 2 heures, la mort d'un moineau adulte. Aussitôt après l'inoculation, faite dans le muscle pectoral, le sujet devient tremblant et haletant; il est obligé d'ouvrir le bec pour respirer, car des sécrétions encombrent les voies respiratoires; au bout de quelques minutes, il ne peut plus voler quand on l'y incite; mais les réflexes sont conservés. Les mouvements respiratoires, ralentis dès le début, s'arrêtent brusquement. A l'autopsie, faite aussitôt, on voit le cœur battre encore pendant près de 1 minute, les ventricules à 60, les oreillettes deux fois plus vite, puis il s'arrête à son tour.

Au lieu d'inoculation, le muscle est pâle, légèrement infiltré. Les poumons sont congestionnés.

Action sur les Reptiles et les Batraciens par injection intra-péritonéale. — Les lézards sont peu sensibles au venin de la Coronelle. Après inoculation d'une dose correspondant à deux glandes, un lézard vert, du poids de 205, non seulement n'éprouve aucun trouble immédiat, mais devient plus agressif et se précipite bouche ouverte et en grande colère vers l'opérateur. Ce n'est qu'au bout de quelques heures qu'il se produit une légère narcose, d'ailleurs passagère.

La grenouille verte se montre plus sensible : il suffit de la dose correspondant à une seule glande pour entraîner la mort en 3 à 4 heures.

Aussitôt après l'inoculation, la respiration devient moins ample, irrégulière, plus lente et bientôt presque inappréciable; après une série de mouvements réguliers, elle

s'entrecoupe de hoquets ou d'expirations explosives. L'animal éprouve aussi de la narcose, il est immobile, les paupières fermées. Si on l'excite, il fait quelques sauts, puis reste sur place essoufslé, criant, les pattes antérieures en extension, faisant le gros dos. L'action paralysante s'étend aux cellules pigmentaires de la peau qui se décolore et devient jaune verdâtre clair; l'affaiblissement des mouvements respiratoires devient de plus en plus manifeste.

Malgré la sévérité de ces symptômes, ils peuvent s'amender et disparaître sans laisser de traces; mais le plus souvent, il survient un brusque arrêt de la respiration qui entraîne la mort.

En résumé, la fonction venimeuse apparaît d'une façon manifeste chez la Couleuvre lisse sans qu'il y ait différenciation de l'appareil inoculateur du venin; celui-ci est très actif et produit toujours les mêmes symptômes fondamentaux : narcose, hypersécrétion glandulaire, paralysie respiratoire dominante qui entraîne la mort, faible action locale, non hémorragique. Ces effets et l'hyperthermie qu'il amène chez les Vertébrés supérieurs éloignent son action de celle des venins des Tropidonotes et de la Vipère aspic et la rapprochent fortement au contraire de celle du venin des Elapinés. Comme la Couleuvre de Montpellier, la Coronelle est un petit Cobra, fier et agressif d'ailleurs, qui est volontiers ophiophage, et qui n'hésite pas à manger d'autres couleuvres de même taille, ses compagnes de captivité.

ZOOLOGIE. — Sur les Chétognathes des croisières de S. A. S. le Prince de Monaco. Note de MM. L. Germain et L. Joubin, présentée par S. A. S. le Prince de Monaco.

Les croisières océanographiques entreprises par S. A. S. le Prince de Monaco à bord de son yacht *Princesse-Alice* (1885-1909) ont permis de rassembler une collection considérable de Chétognathes. Ils proviennent, soit de la Méditerranée occidentale, soit de l'océan Atlantique entre les 14° et 78° de latitude Nord. Le plus grand nombre des individus ont été pris dans l'Atlantique méridional, notamment dans la région comprise entre les Açores, Madère et les Canaries. C'est le résultat de nos recherches sur ce riche matériel que nous présentons ici.

Les milliers d'échantillons que nous avons examinés appartiennent à 18 espèces qui se répartissent, de la manière suivante, entre cinq genres :

Sagitta hexaptera d'Orbigny, et var. magna Langerhans, Sag. lyra Krohn, Sag. planktonis Steinhaus, Sag. enflata Grassi, Sag. elegans Verrill, Sag. arctica Auri-

villius, Sag. serratodenta Krohn, Sag. bipunctata Quoy et Gaimard, Sag. neglecta Aïda, Sag. tenuis Conant, Sag. minima Grassi et Sag. macrocephala Fowler.

Eukrohnia hamata Möbius, Eukrohnia Fowleri Ritter-Záhony et Eukrohnia Richardi Germain et Joubin.

Pterosagitta draco Krohn.

Spadella cephaloptera Busch.

Krohnitta subtilis Grassi.

Une seule espèce est nouvelle, l'Eukrohnia Richardi, dont nous avons précédemment donné une description accompagnée de figures (Bulletin de l'Institut océanographique, n° 228, 10 mai 1912), en même temps que nous décrivions deux autres types nouveaux de Chétognathes, le Pseudosagitta Grimaldii et le Krohnittella Boureei, également recueillis par S. A. S. le Prince de Monaco, mais au cours de campagnes plus récentes (1911).

De tous ces Chétognathes, le Sagitta bipunctata Quoy et Gaimard est, de beaucoup, l'espèce la plus répandue. C'est elle qu'on doit considérer comme dominante, puisqu'elle est à peu près représentée par 6 individus contre 1 de l'espèce qui vient immédiatement après comme abondance, le

Sagitta lyra Krohn.

La répartition géographique nous a fourni quelques indications intéressantes. Tandis que certaines espèces (Sagitta hexaptera d'Orbigny, Sag. bipunctata Quoy et Gaimard, Eukrohnia hamata Möbius) vivent dans toutes les régions parcourues par la Princesse-Alice, et doivent être considérées, d'après ce qu'on sait d'autre part, comme des animaux cosmopolites, d'autres (Sagitta minima Grassi, Eukrohnia Fowleri Ritter-Zahony) semblent beaucoup plus étroitement localisées. Mais il est fort probable que les recherches ultérieures permettront d'étendre, dans de notables proportions, l'aire réellement occupée par ces animaux. La région la plus riche est celle des Açores, où il n'a pas été trouvé moins de 14 espèces de Chétognathes sur les 18 rencontrées au cours des croisières.

La distribution bathymétrique nous a permis de classer les espèces étudiées en trois groupes : les Chétognathes bathyplanctoniques, qui descendent parfois jusqu'à 4000^m; les Chétognathes mésoplanctoniques, qui vivent normalement entre 1200^m et 1500^m; enfin les Chétognathes épiplanctoniques qui habitent, presque exclusivement, soit à la surface, soit

dans les couches superficielles de la mer.

Au premier groupe appartiennent les Sagitta macrocephala Fowler, Sag. planktonis Steinhaus, Sag. serratodenta Krohn, et Eukrohnia hamata Möbius. On remarquera que toutes ces espèces sont pourvues d'une puis-

sante armature buccale. Ce caractère est moins accentué chez le Sagitta serratodenta Krohn, mais cette dernière espèce a, par contre, ses crochets serrulés, caractère jusqu'ici unique chez les Sagitta.

Le second groupe renferme les Sagitta lyra Krohn, Sag. hexaptera d'Orbigny, et Krohnitta subtilis Grassi. Exceptionnellement ces espèces peuvent descendre à une grande profondeur: nous avons trouvé le Sagitta hexaptera d'Orbigny, à 4330^m (Station 1500) et le Sag. lyra Krohn, à 2276^m (Station 1048).

Enfin nous classons, dans le troisième groupe, Sagitta enflata Grassi, Sag. bipunctata Quoy et Gaimard. Sag. neglecta Aïda, Sag. tenuis Conant, Sag. minima Grassi et Spadella draco Krohn.

Bien entendu, les Chétognathes ne restent pas cantonnés à des profondeurs déterminées. En établissant les distinctions précédentes, nous avons voulu indiquer les centres de migrations des diverses espèces ou, en d'autres termes, les profondeurs où ces animaux trouvent le plus grand nombre de conditions favorables à leur existence. Mais, comme la plupart des êtres pélagiques, les Chétognathes subissent des migrations verticales. Presque tous remontent périodiquement à la surface qu'ils atteignent, presque chaque nuit, pendant les heures qui suivent le coucher du soleil, pour redescendre avec le jour dans les profondeurs. Nous avons pu établir ces derniers faits grâce à un assez grand nombre de pêches pélagiques faites à des heures soigneusement notées.

En étudiant les organes génitaux des Sagitta parvenus à leur complète maturité sexuelle, nous avons pu observer que les uns ont des ovaires très développés, tandis que les autres ont ces organes constamment très courts. Ces caractères permettent souvent de distinguer, sans ambiguïté possible, des espèces affines comme, par exemple, les Sagitta serratodenta Krohn et Sag. bipunctata Quoy et Gaimard. Il nous a semblé que ces notions, tirées de l'appareil génital, avaient une réelle valeur morphologique et pouvaient être d'un grand secours pour la détermination des espèces. Aussi avonsnous précisé avec soin l'état des ovaires chez les divers Sagitta. Nous sommes arrivés ainsi à classer les espèces recueillies de la manière suivante, en observant un ordre aussi naturel que possible:

A. Groupe du Sagitta hexaptera. — α. Espèces à ovaires longs: Sagitta hexaptera d'Orbigny, Sag. lyra Krohn, Sag. planktonis Steinhaus. — β. Espèces à ovaires courts: Sag. enflata Grassi, Sag. elegans Verrill, Sag. arctica Aurivillius.

B. GROUPE DU SAGITTA BIPUNCTATA. - α. Espèce à ovaire long : Sagitta serra-

todenta Krohn. — β. Espèces à ovaires courts : Sag. bipunctata Quoy et Gaimard, Sag. neglecta Aïda, Sag. tenuis Conant, Sag. minima Grassi.

C. GROUPE DU SAGITTA MACROCEPHALA. — Sag. macrocephala Fowler (ovaires courts).

L'étude du riche matériel réuni par S. A. S. le Prince de Monaco nous a ainsi permis de fixer différents points de la répartition géographique et bathymétrique et d'apporter quelques précisions dans la systématique des Chétognathes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la thermorégénération de la sucrase.

Note de MM. Gabriel Bertrand et M. Rosenblatt, présentée par M. Roux.

Les diastases sont, comme on sait, des substances d'une grande thermolabilité: soumises en dissolution aqueuse à l'action de la chaleur, elles perdent leurs propriétés spécifiques à des températures généralement comprises entre 50° et 80°. La laccase de l'arbre à laque et la tyrosinase du son représentent de rares exceptions marquées à cette règle; elles sont relativement thermostables, puisque leurs solutions supportent un court chauffage vers + 100° sans être rendues complètement inactives (¹).

Mais il est des diastases, habituellement thermolabiles, qui, dans des circonstances encore inexpliquées, peuvent devenir thermostables: par exemple, la sucrase de la levure, comme cela a été tout récemment signalé par Durieux (²) et contrôlé par nous-mêmes.

Quand on prépare une macération de levure sèche et que, après en avoir chauffé différentes portions pendant une minute à des températures croissantes, on filtre et l'on essaie l'action du liquide sur le saccharose, on trouve qu'il n'y a presque plus d'hydrolyse avec la portion chauffée à +70° et plus du tout avec celle chauffée à +80°. Mais, c'est là le fait inattendu, les portions qui ont été portées à +90° et surtout à +100° ont récupéré une partie notable de leur pouvoir hydrolysant vis-àvis du saccharose.

Dans cette expérience, tout se passe comme si la sucrase était fixée momentanément sur la matière protéique coagulée par le chauffage à +80°. En effet, le liquide séparé ne devient pas actif lorsqu'on le porte à +100°, tandis que le coagulum mis à bouillir avec de l'eau cède à celle-ci de la sucrase.

⁽¹⁾ GABRIEL BERTRAND et W. MUTERMILCH, Bull. Soc. chim., 4° série, t. I, 1907, p. 827; voir aussi Gabriel Bertrand et M. Rosenblatt, Ibid., t. VII, 1910, p. 557.

⁽²⁾ Bull. Soc. chim. de Belgique, t. XXVIII, avril 1894, p. 99.

Durieux a réussi l'expérience avec de la levure préparée suivant la méthode de Lebedew (¹) par Schröder, de Munich, avec l'héfanol de la même fabrication; avec, enfin, une levure de boulangerie et une levure haute de brasserie de Mons, préparées aussi d'après la méthode de Lebedew. Nous l'avons réussie, de notre côté, avec les deux premières préparations, avec une levure de boulangerie et une levure de brasserie de fabrication parisienne.

En cherchant l'explication de ce singulier phénomène, que nous proposons d'appeler thermorégénération, nous n'avons pas tardé à observer qu'il était en rapport avec une altération particulière des cellules de levure, altération qui se produit surtout au cours de l'autolyse.

En prenant de la levure fraîche de boulangerie et en la broyant avec du sable et de l'eau, nous n'avons trouvé dans la dissolution que de la sucrase ordinaire, perdant toute sa propriété saccharolytique entre + 70° et + 80° et, cela, sans aucun retour par chauffage à une température plus élevée.

En tuant cette levure par des traitements successifs à l'alcool et à l'éther, dans les conditions que nous avons indiquées antérieurement à propos de nos recherches sur la sucrase (²), nous avons obtenu une poudre qui donnait avec l'eau une macération ne contenant, elle aussi, qu'une diastase thermolabile (³).

Au contraire, d'autres lots de la même levure ayant été abandonnés en couches d'épaisseur croissantes, de manière à réaliser une dessiccation de moins en moins rapide et une autolyse de plus en plus profonde, dans une étuve à $+35^{\circ}$, ont fourni des préparations manifestant le phénomène de la thermorégénération avec une grande netteté. La thermorégénération étant d'ailleurs plus intense, dans cette série d'essais, avec la levure desséchée en 2 jours qu'avec celle desséchée en 24 heures.

Nous avons même constaté qu'un des lots de levure abandonné intentionnellement à l'étuve dans un flacon et qui, après 4 jours, était entré en pleine putréfaction, fournissait, par macération subséquente avec de l'eau,

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 152, 1911, pr 1129.

⁽²⁾ En collaboration avec Mme Rosenblatt, Bull. Soc. chim., 4º série, t. XI, 1912, p. 176.

⁽³⁾ Le mycélium d'Aspergillus niger préalablement lavé et desséché dans le vide (voir Gabriel Bertrand et M. et M^{me} Rosenblatt, Bull. Soc. chim., 4° série, t. XI, 1912, p. 464) n'a également cédé à l'eau que de la sucrase non régénérable. Même résultat avec la takadiastase du Kôji, dissoute à raison de 10 pour 100 dans l'eau pure.

une solution de sucrase capable de récupérer, dans les conditions de chauffage rapportées plus haut, la plus grande partie de son activité.

Le Tableau ci-dessous donne les résultats comparatifs obtenus avec différents lots d'une même levure de boulangerie traitée comme nous venons de le décrire. Les macérations, faites à raison d'une partie de levure sèche ou supposée sèche pour 10 parties d'eau, ont été prolongées 2 heures à +35°; après centrifugation et filtration, le liquide a été réparti, par portions de 10°m³, dans des tubes en verre d'Iéna. Chacun de ceux-ci a été plongé alors dans un bain-marie préalablement porté à une température un peu supérieure à celle que le contenu du tube devait atteindre. A partir du moment où la température choisie, constatée avec un thermomètre plongeant dans le tube, a été atteinte, on a maintenu le chauffage une minute, puis on a fait refroidir avant de filtrer. Pour les expériences à + 100°, on a porté les liquides à l'ébullition en chauffant directement les tubes dans la flamme d'un brûleur.

Les poids inscrits dans les colonnes sont ceux du saccharose hydrolysé en 17 heures, à la température du laboratoire, par 5^{cm³} de macération agissant sur 20^{cm³} de solution sucrée à 17 pour 100.

	Poids du saccharose hydrolysé							
Traitement de la levure.		non						
	+50°.	+70°.	+80°.	+90°.	+100°.	chauffé.		
Broyage au sable	3, 145	o, 006	o,000	0,000	0,000	$3,^{e}_{292}$		
Tuée par l'alcool et l'éther	2,584	0,057	0,023	0,017	0,023	2,892		
Desséchée en 24 heures	3,292	0,000	0,023	0,213	1,370	3,292		
Desséchée en 48 heures	3,292	0,068	0,150	2,446	3,430	3,377		
Putréfiée	3,292	0,169	т,853	3,145	3,349	3,378		

On voit par ces résultats que l'influence exercée par l'autolyse dans le phénomène de la thermorégénération de la sucrase de levure est tout à fait prépondérante. Il n'y a pas, cependant, que l'autolyse à produire cette curieuse transformation, au moins apparente, de la sucrase.

En délayant la levure dans un grand excès d'acétone, à deux reprises, et filtrant chaque fois à l'aide d'un entonnoir de Büchner, de façon à réaliser une déshydratation rapide, nous avons obtenu, après dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, une poudre qui, contrairement à celle préparée avec l'alcool et l'éthèr, donnait une sucrase régénérable par la chaleur.

Voici les chiffres fournis par la poudre de levure acétonée dans les conditions où nous avions opéré avec les autres lots de levure :

Poids du saccharose hydrolysé

			in all authors	À .					
	après chauffage à :								
Traitement de la levure.	→ 50°.	+ 70°.	+ 80°.	+ 90°.	→ 100°.	non chaussé.			
Tuée par l'acétone	3s, 259	og, o35	og, 146	os, 595	15,829	3g,259			

Il est encore assez difficile de donner une explication satisfaisante de la thermorégénération de la sucrase de levure, mais, par contre, on peut déjà espérer mettre à profit ce curieux phénomène pour préparer des solutions de sucrase d'une grande pureté et pénétrer, par là, d'une manière plus intime dans la connaissance de ce réactif diastasique.

GÉOLOGIE. — Sur la présence de Calymmene Blumenbachi Brongn. dans le Gothlandien de Bretagne. Note de M. F. Kerforne, présentée par M. A. Lacroix.

Dans une Note déjà ancienne (') j'ai montré l'intérêt paléontologique du terrain gothlandien au nord de Rennes, dans lequel on peut distinguer, au Rocher d'Andouillé, quatre zones graptolitiques distinctes :

- 1. Zone à Monograptus lobiferus M'Cay;
- 2º Zone à Monograptus crispus Lapw.;
- 3º Zone à Retiolites Geinitzi Barr;
- 4º Zone à Monograptus Riccartonensis Lapw.

Les deux zones supérieures ont été retrouvées un peu plus à l'Ouest dans le creusement d'un puits à Saint-Médard-sur-Ille.

Les niveaux gothlandiens plus élevés sont eux aussi fossilifères : audessus des formations ampélitiques des zones précédentes viennent des schistes avec nodules contenant des bancs gréseux et quartziteux intercalés; ils ont une certaine épaisseur et s'étendent assez loin au sud de Saint-Médard-sur-Ille, débordant même le contour dévonien marqué sur la Carte géologique.

Dans la vallée de l'Ille un niveau de schistes argileux jaunâtres très micacés et peu fissiles contient *Monograptus colonus* Barr. assez abondamment et je viens d'y rencontrer une joue mobile de Trilobite que je rapporte sans hésitation, d'après la forme de la ligne de suture et le fort bourrelet du limbe, à *Calymmene Blumenbachi* Brongn.

⁽¹⁾ F. KERFORNE, Comptes rendus, 15 juillet 1902.

C'est le premier Trilobite trouvé dans le Gothlandien du Massif armoricain.

A l'inverse de ce qui se passe à l'époque ordovicienne où la faune du Massif armoricain, à l'exception des Graptolites et des fossiles de la zone à Orthis Actoniæ Sow., est identique à celle de l'Espagne et du Portugal, mais complètement différente de celle de l'Angleterre, les espèces gothlandiennes sont les mêmes dans les deux pays. La présence de Calymmene Blumenbachi en Bretagne montre que cette similitude de faune existe pour les Trilobites aussi bien que pour les autres groupes.

GÉOLOGIE. — Sur le Trias d'Ismid. Note de M. N. Arabu, présentée par M. H. Douvillé.

Des dépôts triasiques ont été découverts, en 1896, par M. Toula sur le rivage nord du golfe Ismid, dans la partie orientale de la mer de Marmara; leur distribution géographique a été précisée récemment par M. Endriss et j'ai eu l'occasion de revoir la région pendant l'été dernier.

Le Trias, en grande partie calcaire, semble former une zone large à peine de quelques kilomètres, dans laquelle il se montre plissé avec le Dévonien et le Crétacé en plis réguliers déjetés vers le Sud-Est; en partant des villages Malumkioi et Guébzé, où le Trias a été trouvé d'abord, on peut suivre ces plis, d'un côté jusqu'au golfe Ismid, sous les eaux duquel ils disparaissent, de l'autre, on les voit se continuer au loin vers le Nord-Est; ils traversent obliquement la Bithynie et s'incurvent légèrement en formant un arc à convexité tournée vers le Sud-Est.

Ce Trias consiste en un Werfénien à la base, rappelant celui des Alpes orientales, surmonté d'un Virglorien incomplet, mais très fossilifère; pour les niveaux supérieurs, M. Toula a cité un *Protrachyceras*, indiquant le Ladinien.

Ayant eu à étudier un lot particulièrement riche de fossiles, provenant de différents endroits de cette région, j'y ai trouvé, en outre, des espèces citées jusqu'à ce jour et en laissant de côté de très nombreux Arcestes encore en étude, les formes suivantes :

Acrochordiceras pustericum Mojs., A. Damesi Noetl., A. Carolinae Mojs.; Ceratites trinodosus Mojs., C. (Hollandites) Voiti Opp., C. aff. Ravana Diener, C. aff. Oberhummeri Dien., C. Riccardi Mojs.; Celtites Buonaroti Mojs., C. arnauticus Arth.; Trachyceras furcatum Mojs.; Keyserlingites n. sp.; Clionites Arnoldi Mojs.

Megaphyllites ænipontanus Mojs., M. aff. humilis Mojs.; Lobites Philippii Mojs., L. Fuchsi Mojs.; Ptychites progressus Mojs., Pt. flexuosus Mojs.; Monophyllites cf. anatolicus Toula, M. Confucii Dien.; Xenaspis Bukowskii Salopek; Pleuronautilus aff. ornatus Hauer; Pl. aff. Narcissae Toula; Spirigera aff. hunica Dien.

Il semble résulter de l'examen de cette liste que la série triasique est plus complète qu'on ne le croyait jusqu'à présent; en effet, les formes suivantes sont caractéristiques de la partie supérieure du Virglorien des Alpes méridionales (zone à Ceratites trinodosus), ce sont :

Ceratites trinodosus, Riccardi; Ptychites flexuosus, progressus; Celtites Buonaroti; Acrochordiceras Damesi.

Ensuite, à côté de Protrachyceras anatolicum Toula, très apparenté aux formes alpines, les Megaphyllites ænipontanus, Sageceras Walteri, Trachyceras furcatum, sont des formes ladiniennes, tandis que Lobites Philipii, L. Fuchsi, Clionites Arnoldi, caractérisent, dans les Alpes orientales, la zone à Trachyceras Aonoides, base du Carnien.

L'ensemble de cette faune présente des affinités étroites avec celle de la région alpine, mais par les formes de Ceratites des groupes du Voiti, Ravana, Oberhummeri et par Monophyllites Confucii, montre des relations incontestables avec le Trias de l'Himalaya.

GÉOLOGIE. — Nouvelles observations sur la tectonique du sud-ouest des Alpes-Maritimes. Note de MM. Léon Bertrand et Antonin Lanquine, présentée par M. Pierre Termier.

Nous avons récemment (') indiqué l'existence, dans le sud-ouest des Alpes-Maritimes: 1° d'une grande nappe provençale venue du Sud, que nous avons considérée comme le prolongement oriental de celle des Bessillons; 2° d'un régime inférieur de plis couchés isoclinaux, donnant naissance aux duplicatures de la série jurassique que nous avions reconnues aux environs de Grasse. De nouvelles observations très précises, faites en commun, confirment et complètent les résultats précédemment exposés.

Région frontale de la nappe. — Nous avons antérieurement décrit les digitations du front de la nappe au voisinage de la vallée du Var, aux

⁽¹⁾ Sur la prolongation de la nappe des Bessillons dans le sud-ouest des Alpes-Maritimes, jusqu'à la vallée du Var (Comptes rendus, t. 158, 2 février 1914, p. 376).

environs de Gilette et de la Roquette. Plus à l'Ouest, la profonde entaille faite dans le bord septentrional du Cheiron par l'écoulement des eaux de la source de Végay permet d'étudier la charnière de la digitation supérieure du Cheiron. Sans aucun doute possible, cette charnière est toujours dirigée au Nord et son flanc inverse se superpose aux termes supérieurs du Crétacé situé plus en avant, avec une discontinuité visible. Celle-ci est mise en évidence à la fois par les sens de plongements et par l'absence des termes crétacés intermédiaires entre le Néocomien de la nappe et le Sénonien du substratum, que figure la feuille de Nice et qui donnent l'illusion d'un grand synclinal parfaitement régulier. En réalité, le synclinal de l'Estéron est séparé du front de la nappe du Cheiron, depuis Gilette jusqu'à Aiglun, par un repli anticlinal très aigu, plus ou moins déversé au Nord, qui fait pointer le Turonien et même le Cénomanien au milieu du Sénonien. La formation de ce repli, qui longe étroitement le front de la nappe, semble évidemment liée à l'avancée de celle-ci sur son substratum.

Replis de la base de la nappe au nord de Vence. — Dans le vallon que suit la route de Coursegoules, au pied du Baou des Blancs, c'est-à-dire au bord méridional de sa portion conservée, la nappe présente, un peu au-dessus de sa base, un double repli anticlinal et synclinal, fortement couché au Nord, marqué par un retour de l'Hettangien au milieu du complexe Bajocien-Bathonien. Ce repli, de même qu'un autre qui traverse la Cagne au-delà du Baou des Noirs, est du même style tectonique que les duplicatures; comme pour elles, le sens des digitations montre bien que la nappe et les plis couchés auxquels elle se superpose viennent du Sud.

Les duplicatures dans la vallée du Loup. -- Les répétitions du Trias et du Jurassique des environs de Grasse s'observent admirablement à la traversée de la vallée du Loup, grâce à l'intense érosion qui a encaissé celle-ci dans de profondes gorges. La série jurassique se montre, plus ou moins complète, en une triple répétition dans l'énorme falaise couronnée par le village de Gourdon; surmontée par le Cénomanien à Orbitolines et à Exogyra columba, directement transgressif sur les calcaires blancs tithoniques, elle sert de substratum évident à la nappe supérieure. Cette répétition indiscutable se produit dans un ensemble de couches rigoureusement concordantes, avec pendage uniforme au Nord. De plus, le Trias qui forme la base de la série inférieure repose lui-même, au Bar, sur les calcaires dolomitiques hettangiens qui portent ce bourg et qui forment le sommet

d'une quatrième série tectonique inférieure à la nappe. En admettant même que le Trias de cette série ne soit pas, lui aussi, superposé à des couches plus récentes et qu'on doive, provisoirement, le considérer comme en place, il existe donc là au moins trois écailles superposées dans la zone des duplicatures.

L'enracinement des duplicatures à l'est de Grasse. — Au col de Magagnosc passe une bande de dolomies hettangiennes, dont la situation presque verticale contraste brusquement avec l'allure quasi horizontale des couches dans toute la région des duplicatures, qui commence immédiatement au nord de ce col. En suivant cette lame hettangienne vers l'Est, on constate qu'elle ne forme qu'un coin synclinal, dont on voit le fond, au milieu des gypses et cargneules triasiques, avec intercalation d'un peu de Rhétien en son bord nord et, au contraire, contact brutal avec du gypse extrêmement froissé et bréchiforme sur son bord méridional. Ces dolomies sont elles-mêmes très broyées, en certains points, mais leur âge hettangien ne peut faire de doute. Le Trias qui vient en arrière de cette lame forme la base d'une série jurassique plongeant fortement au S.S.E, qui supporte le village de Châteauneuf et au-delà de laquelle revient un nouvel affleurement infraliasique, par un accident de même nature. C'est le début d'un régime isoclinal à couches très inclinées au S.S.E.

Plus à l'Est, le prolongement de la lame hettangienne précédente se retrouve au château du Rouret, toujours chevauchée au Sud par le Trias formant la base d'une série jurassique, cette fois complète, qui s'étend sur le territoire de la commune de Roquefort. A la traversée du Loup, plusieurs retours des dolomies jurassiques, avec plongement constant au Sud-Est, indiquent la continuation de ce système isoclinal, qui se poursuit au-delà de la vallée jusqu'à Tourrette, où il disparaît sous la mollasse miocène transgressive (4).

C'est évidemment dans cette zone isoclinale, rencontrée immédiatement au sud de la région des duplicatures, que s'enracinent celles-ci. La preuve en est d'ailleurs fournie, entre les Valettes et Tourrette, par le fait que l'Hettangien suivi depuis Magagnosc franchit le Loup au-dessous des Valettes, toujours encapuchonné par le même Trias; cet ensemble, d'abord fortement plongeant au Sud-Est, se couche ensuite vers le Nord en dépas-

⁽¹⁾ Sous le village même de Tourrette, le Miocène repose, en discordance stratigraphique, sur les calcaires blancs du Jurassique supérieur renversés.

sant même l'horizontale, pour s'incorporer à la base des duplicatures de Gourdon. On voit ainsi s'enraciner, sans discontinuité, la plus basse de ces dernières, et il ne saurait y avoir de doute que les plus élevées doivent avoir leur origine dans les anticlinaux successifs de la région isoclinale située au Sud. Il existe évidemment là une structure du type classique Mont Joli, provenant de mouvements vers le Nord, dans la zone des plissements pyrénéo-provençaux.

Par contre, malgré l'analogie tectonique évidente du régime des duplicatures et de la grande nappe superposée, qui en fait certainement un même grand complexe, il ne semble cependant pas qu'il faille chercher l'origine de la nappe dans la même zone isoclinale, en avant de la région plus tranquille d'Antibes. Si les faciès du Jurassique ne présentent pas de différence capitale dans tout cet ensemble tectonique, le Crétacé inférieur, par contre, est bien développé dans la nappe, alors qu'il fait défaut sur la duplicature qui en forme le substratum, ainsi que dans la région au sud du Loup jusqu'au littoral. Aussi pensons-nous que la nappe doit provenir d'une région plus méridionale.

HYDROLOGIE. — Sur les gouffres des formations tertiaires et la résurgence de Vertus (Marne). Note de M. E.-A. MARTEL, présentée par M. L. De Launay.

Le chef-lieu de canton de Vertus (Marne) (environ 3200 habitants) est situé à la lisière occidentale de la craie blanche à bélemnites de la Champagne, presque au pied du talus des formations tertiaires connu sous le nom assez mal approprié de falaise de l'Ile-de-France et qui serait mieux nommé talus de la Brie. Tout le sous-sol de l'agglomération est sillonné de venues d'eaux considérables. Plusieurs ont l'apparence de sources bouillonnantes (puits Saint-Martin sous le chevet de l'église, grande fontaine dans la rue principale, fontaine Maire-de-Roy, potager de la mairie, etc.). Dans la plupart des caves, le moindre trou fait jaillir de l'eau; bref, Vertus est entièrement bâti sur les issues d'une ou de plusieurs rivières souterraines provenant, comme à Trépail (voir Comptes rendus, 16 juin 1902), des fissures de la craie. L'altitude moyenne est de 112^m (107^m, 760 à la station); toutes ces eaux se troublent après les pluies, ainsi que je l'ai constaté le 9 mai, avec une température de 9°,3 C. (j'avais observé 10°,2 le 27 avril 1904).

Appelé à examiner, au point de vue géologique et hygiénique en vertu de la circulaire ministérielle du 10 décembre 1900, un projet de captage de la fontaine Maire-de-Roy, j'ai eu à rechercher l'origine des émergences de Vertus. Leur bassin d'alimentation est constitué à l'Ouest par les plateaux de craie entre Vertus et Soulières, et par les bois de Vertus, qui reposent sur les assises tertiaires de la Brie depuis l'argile plastique jusqu'au travertin de Saint-Ouen, etc. Or, il existe dans les bois de Vertus au moins une demi douzaine de gouffres, qui absorbent les ruisseaux superficiels et les infiltrations à une distance de 6km à 9km de Vertus et une altitude moyenne de 185m à 200m. J'ai examiné trois de ces gouffres; il en existe au moins trois autres au Sud-Ouest du côté des étangs de Givry.

Le premier gouffre, à 600^m au nord-ouest de la maison des gardes, se nomme gouffre du Bourbier; il absorbait le 9 mai, à l'altitude de 200^m, un assez fort ruisseau (température 9°C.) provenant de la source du col Pendu (altitude 225^m, température 8°,3). Ge gouffre se compose de leux entonnoirs successifs obstrués par la boue. Dans le plus bas des deux, pourrissait une carcasse de cerf qu'on y avait jetée au mépris de l'article 28 de la loi du 15 février 1902.

Le deuxième gouffre dit du Clos des Moulins ou de la Fontaine aux Pierres est à 1200^m au nord-ouest de la maison des gardes, à 200^m à l'est de la route de Chaltrait et pres de la limite de cette commune à l'altitude d'environ 190^m; c'est un entonnoir d'à peu près 20^m sur 10^m de diamètre, de 5^m à 6^m de profondeur et d'une soixantaine de mètres de circonférence, possédant également deux trous absorbants. Il engloutissait un ruisseau à 10°,5 le 9 mai 1914 (même température que le 28 avril 1904), provenant d'une petite source située 15^m plus haut et autour de laquelle des baraquements de bûcherons déversaient toutes leurs eaux résiduaires dans le ruisseau même. Ce gouffre ressemble aux aiguigeois de Belgique et à certaines fosses de la Charente. Dans ces parages, on voit affleurer des sables probablement nummulitiques que la carte géologique n'indique point.

Le troisième gouffre est à 1700^m à l'ouest-nord-ouest de la maison des gardes. On le nomme gouffre du *Cul du Sac*. C'est une fosse ovale de 5^m de longueur sur 3^m de largeur et 2^m, 50 de profondeur à l'altitude de 185^m. Il absorbe un ruisselet et est dirigé dn Sud-Ouest au Nord-Ouest.

Parmi les autres gouffres, celui de Loisy serait moins profond, mais absorberait beaucoup plus d'eau.

A Givry (212^m) une petite source se perd dans la craie après un bref parcours. Il en est de même à Loisy, d'une petite fontaine qui jaillit sous le cimetière à 10°, 2.

Il va sans dire que, dans ces conditions, j'ai dû donner un avis défavorable au projet de la commune de Vertus, dont les émergences sont exposées à des contaminations au moins temporaires ou accidentelles provenant des eaux plus ou moins polluées absorbées par les gousses des bois de Vertus.

Mais l'intérêt de ces constatations est d'accroître le nombre déjà assez considérable des gouffres et points d'absorption dangereux pour les eaux potables, qu'on connaît déjà dans les formations tertiaires de la région parisienne (forêt d'Orléans; plateau de la Brie vers Nangis, trou du Tonnerre à Montmorency, absorptions d'Orbais et du Sourdon au sud-ouest d'Épernay, trou de Verzy à l'angle nord-est de la montagne de Reims qui possède également le gouffre de Germaine et ceux de Trépail, etc.).

Le trou de Verzy, dont la formation est nettement discernable, permet d'expliquer celle des gouffres de Vertus. Il s'est ouvert, en effet, en un endroit où des sables nummulitiques agglutinés en grès ont été perforés sur un point où l'étage de l'argile plastique est réduit à une très faible épaisseur entre ces sables et la craie blanche à bélemnites. A Verzy, l'orifice troué dans le grès est assez large pour demeurer béant. Au contraire, les gouffres de Vertus ne laissent passage qu'à l'eau seule dans les interstices de leur colmatage.

Il est donc établi qu'en divers parages du bassin de Paris, certaines assises tertiaires, théoriquement imperméables, présentent des points de fuites et d'absorptions superficielles, par où des causes de souillure peuvent gagner les eaux souterraines de la craie.

OCÉANOGRAPHIE. — Sur un sondeur piézométrique. Note de M. Alphonse Berger, présentée par S. A. S. le Prince de Monaco.

Les sondages profonds comportent des causes d'erreur nombreuses, au premier rang desquelles il faut placer l'incertitude où l'on est de la véritable forme que prend, sous l'eau, le fil de sonde. Malgré tous les soins qu'on apporte à maintenir le navire de façon que le fil tombe verticalement à l'eau, on ne sait rien de sa forme dans les couches profondes. Krümmel, qui a fait dans son *Traité d'Océanographie* la discussion de ces méthodes, évalue, dans le cas le plus favorable, celui où le fond est horizontal, l'erreur possible à 0,03 h, h étant la profondeur indiquée par l'appareil à sonder, c'est-à-dire à un trentième.

Il y a un moyen d'avoir la profondeur indépendamment de la forme de la ligne de sonde : c'est de sonder en mesurant la pression au point atteint, à l'aide d'un appareil manométrique. Le sondeur de Lord Kelvin est basé sur ce principe. Mais il ne peut guère servir qu'aux petites profondeurs, basé

qu'il est sur la diminution de volume de l'air comprimé : cette diminution qui est en progression géométrique quand la profondeur croît en progression arithmétique interdit l'emploi de ce genre d'appareils pour les profondeurs dépassant 400^m à 500^m.

On a essayé des sondeurs portant des manomètres métalliques enregistreurs: ces appareils sont compliqués, coûteux; ils exigent une manœuvre assez longue pour être fermés hermétiquement avant l'immersion, et, de plus, la faible étendue de l'échelle (6cm environ) ne permet qu'une précision relative assez faible.

J'ai pensé recourir au phénomène de la compression en comprimant, non plus de l'air, mais de l'eau, dont la compressibilité est à peu près constante, ce qui conserve une sensibilité à peu près uniforme à toutes les profondeurs.

A cet effet, j'ai constitué un piézomètre formé d'un réservoir terminé, vers le bas, par une longue tige divisée, d'un demi-millimètre de diamètre intérieur; l'appareil étant plein d'eau, est en communication, par sa partie inférieure, avec un réservoir latéral contenant du mercure et ouvert librement pour subir la pression due à la profondeur atteinte. L'intérieur du tube est argenté et il porte extérieurement une division en millimètres. Tout l'appareil a 25^{cm} de long.

Quand on descend l'instrument ainsi disposé à une certaine profondeur, la pression s'exerce sur le mercure du réservoir latéral : celui-ci comprime l'eau dans le réservoir supérieur, et cette compression se traduit par une ascension du mercure dans le tube divisé. Le mercure ronge l'argenture jusqu'au point où il s'arrête et cela permet, à la remontée, de connaître la compression réalisée, c'est-à-dire la profondeur atteinte.

On pourrait graduer cet appareil en calculant la compression d'après les données des coefficients de compressibilité de l'eau, du verre et du mercure : le calcul est long et les résultats en sont incertains, à cause même de l'incertitude qui affecte les valeurs numériques de ces coefficients. J'ai préféré le graduer directement par l'expérience, à l'aide d'une presse hydraulique qui existe à l'Institut océanographique, et qui est munie d'un manomètre dont les indications sont exactes à 1 le près, ce qui correspond à 10 d'eau. Voici quelques nombres relatifs à une série de compressions faites à la température de 17°,5:

	Lecture		Lecture
Pressions.	de la tige.	Pressions.	de la tige.
k g		kg	
0	-7,5	390	
108	+ 18	$395\ldots$	72
153	+ 28	442	79
200	+ 37	$565\ldots\ldots$	94
205	+38	575	95
. 310	+ 58		

ce qui équivaut à l'immersion à 5700^m environ.

La courbe des compressibilités est donc une courbe à faible courbure, et la sensibilité est pratiquement constante. Il n'y a, dans ces conditions de graduation, qu'à faire subir à l'indication de l'appareil la correction de dilatation thermique, à l'aide de la température rapportée par un thermomètre fixé à côté du sondeur.

Il est à remarquer que cet appareil est très simple. L'argenture du tube se fait en quelques minutes. De plus, son prix de revient est insignifiant. Enfin, et ceci est un avantage considérable, sa sensibilité peut être rendue aussi grande qu'on le désire : il n'y a qu'à augmenter le volume du réservoir supérieur contenant l'eau et diminuer le diamètre du tube divisé en augmentant sa longueur.

Dans les appareils qui seront construits pour les sondages profonds, la tige aura 30cm et l'on aura deux piézomètres: un destiné aux profondeurs de 0 à 4000m; l'autre de 4000m à 8000m. Pour celui-ci, un réservoir intermédiaire, soufflé sur le bas de la tige, recevra le volume de mercure chassé par la compression jusqu'à 4000m, et le mercure ne commencera à monter dans la tige divisée qu'à partir de cette profondeur.

L'appareil est, en somme, aussi maniable qu'un thermomètre de profondeur: enfermé, comme lui, dans un tube de cuivre percé de trous, il n'est pas plus fragile et rapporte une indication de la profondeur complètement indépendante de la courbure de la ligne de sonde, et exacte à ± 10^m près.

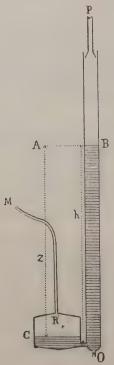
MÉTÉOROLOGIE. — Sur un enregistreur de l'intensité des chutes de pluie. Note de M. Ernest Esclangon, présentée par M. J. Violle.

L'intensité des chutes de pluie est parfois importante à connaître dans les circonstances les plus diverses. On peut évidemment la déduire de tout appareil totalisateur donnant la quantité totale d'eau tombée, en fonction

du temps et à partir d'une certaine origine. Sous cette forme, la méthode est peu sensible et conduit à des déterminations peu précises.

L'appareil suivant permet une observation facile et l'enregistrement régulier de cet élément météorologique, au moins pour les intensités de pluie un peu fortes, les plus intéressantes à connaître.

Il se compose d'un tube BO, recevant directement en P l'eau d'un pluvio-



mètre à large surface. En O est percée une ouverture de faible diamètre par où peut s'écouler l'eau arrivant en P.

Si l'on a donné à l'ouverture O un diamètre convenable (en tenant compte aussi bien de la surface du pluviomètre que des intensités de pluie réellement observables), pour une intensité donnée le niveau s'élève dans le réservoir OB, jusqu'à un certain niveau B, pour lequel la vitesse d'écoulement en O est égale à la vitesse d'arrivée en P (¹). La différence de

⁽¹) Si l'ouverture était de très faible diamètre, la différence de niveau OB serait sensiblement proportionnelle à l'intensité; si elle était large, elle deviendrait plutôt proportionnelle à son carré; la loi sera généralement intermédiaire et devra être déterminée empiriquement par expérience directe. Il y a intérêt toutefois à utiliser des pluviomètres de très grande surface, au besoin même des toits ou portion de toits

niveau OB peut donc servir de mesure à l'intensité de la chute de pluie (').

Pour rendre l'observation plus facile et en permettre d'une manière simple l'enregistrement régulier, le tube OB communique par sa partie inférieure avec un réservoir R contenant de l'air et communiquant par le tube fin M avec un manomètre qui peut ainsi être placé à une certaine distance de l'appareil. Quand l'eau s'élève en OB au début d'une chute de pluie, l'air contenu en R, primitivement à la pression atmosphérique, se comprime et son excès de pression sur celle-ci est mesuré par la différence de niveau z, très voisine de h si l'on a soin de donner au réservoir R une large section S et une faible hauteur. Cet excès z, fonction également de l'intensité de chute, est évalué et enregistré par un manomètre approprié quelconque, en communication par le tube M avec le réservoir R.

Il est facile de voir que cet excès z est pratiquement indépendant des variations de la pression atmosphérique, aussi bien que des variations de température.

Soient en effet:

V le volume de l'air enfermé, à la pression H (exprimé en colonne d'eau) et à la température l, dans le réservoir R, au début d'une chute de pluie;

S la section du réservoir R;

H' et t' la nouvelle pression barométrique et la nouvelle température au moment de l'observation où h (fonction de l'intensité) mesure le niveau B dans le récipient OB; z la différence des niveaux en B et C.

On a, en posant
$$\rho = \frac{1+\alpha\,t'}{1+\alpha\,t}, \qquad \alpha = \frac{1}{273},$$

$$z = h + \frac{(\mathrm{H}'+h)}{2} \times \left\{ \sqrt{\left[1+\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{S}(\mathrm{H}'+h)}\right]^2 - \frac{4\,\mathrm{V}}{\mathrm{S}(\mathrm{H}'+h)} \frac{(\mathrm{H}'+h-\rho\,\mathrm{H})}{(\mathrm{H}'+h)}} - \left[1+\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{S}(\mathrm{H}'+h)}\right] \right\},$$

très inclinés de manière à éviter l'emploi d'ouvertures trop capillaires, dans lesquelles la vitesse d'écoulement devient, pour un niveau donné, trop dépendante de la température. Dans l'appareil étudié expérimentalement, le tube OB a 25^{mm} de diamètre, 2^m de hauteur; l'orifice O, taillé en mince paroi, mesure 2^{mm} de diamètre. Le réservoir R a 60^{mm} de diamètre, 70^{mm} de hauteur. La surface pluviométrique a 4^{m²}. Cet appareil permet d'observer des intensités de chute variant entre 1^{mm} et 15^{mm} à l'heure. En remplaçant l'orifice O de 2^{mm} par un autre de 6^{mm} de diamètre, les intensités peuvent varier entre 15^{mm} et 135^{mm} à l'heure. Avec ces orifices, la hauteur h est sensiblement proportionnelle au carré de l'intensité. Deux appareils en cascade sont nécessaires pour évaluer des intensités de chute variant de 1^{mm} à 100^{mm} à l'heure.

(1) L'eau contenue en OB sert en quelque sorte de volant vis-à-vis des variations trop rapides d'intensités, variations dont l'observation et l'enregistrement seraient d'ailleurs impossibles; l'inertie du « volant » sera d'autant plus grande que la section du tube OB sera elle-même plus grande.

ou, en tenant compte de ce fait que $\frac{V}{S(H'+h)}$ est une quantité très petite (1) avec la disposition indiquée,

quee,
$$z = h - \frac{V}{S(H'+h)}[h+H'-H-\alpha H(t'-t)],$$

ou encore

$$z = h - \frac{V}{S(H+h)}h - \frac{V}{S(H+h)}[H'-H-\alpha H(t'-t)].$$

La quantité $\frac{V}{S\left(H+h\right)}$ étant très petite, la troisième des quantités du second membre, où figurent les expressions elles-mêmes trop petites H'-H et $\alpha H\left(t'-t\right)$, est entièrement négligeable.

Dans tous les cas, l'eau qui s'écoule de l'appareil peut être recueillie à la manière ordinaire et totalisée suivant les méthodes habituelles.

MÉTÉOROLOGIE. — Sur la prévision du temps. Note de M. Gabriel Guilbert, présentée par M. J. Violle.

J'ai l'honneur de soumettre à l'Académie les résultats d'une longue série de prévisions établies selon les règles de ma Nouvelle méthode de prévision du temps (2) fondée sur l'observation du vent, tant dans sa direction relativement aux centres cycloniques et anticycloniques, que dans sa vitesse relativement au gradient barométrique, d'après le principe suivant:

La variation de pression est déterminée 24 heures d'avance par la direction et la vitesse actuelles du vent de surface.

Il importait de soumettre cette proposition au contrôle d'une expérience prolongée.

Or, depuis le 1er octobre 1912, il m'a été donné de pouvoir publier dans un grand journal parisien mes prévisions du temps. Relativement à la hausse et à la baisse du baromètre, sur l'Europe entière, et à l'avenir des dépressions, ces prévisions sont aujourd'hui au nombre de 9000 environ. J'ai pu, dans ce genre de prévisions, désigner parfois les points, ou les régions limitées, sur lesquels devaient avoir lieu le lendemain la hausse ou la baisse barométrique maximum, en indiquant la valeur approximative, en millimètres, de ce maximum.

⁽¹⁾ Cette quantité est égale en effet au rapport du volume V à celui d'une colonne d'eau ayant une section égale à celle du récipient R et une hauteur dépassant 10m.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 112, 1891, p. 1206, et t. 136, 1903, p. 1443.

Malgré les conditions défectueuses dans lesquelles je me trouve, travaillant en dehors de tout observatoire et privé des dépêches météorologiques du matin les dimanches et jours de fête (62 ou 63 jours par an), j'ai vu mes prévisions relatives aux variations de pression se réaliser dans la proportion de 86 pour 100. Celles qui concernaient particulièrement l'avenir des cyclones (déplacement, creusement, comblement, disparition) ont eu 89 pour 100 de succès. Et la discussion des insuccès montre que ceux qui sont réellement imputables aux règles de la méthode ne dépassent pas 2 à 3 pour 100 : la méthode se vérifierait donc 97 à 98 fois sur 100.

Cela ne veut point dire que, pratiquement, la prévision puisse obtenir un

pourcentage aussi élevé, et pour plusieurs raisons.

Les unes pourraient être atténuées, telles que l'espacement trop grand des stations d'observation en certaines régions de l'Europe (¹), le manque presque complet de renseignements relativement à l'état de l'atmosphère sur l'Océan (²), l'inexactitude de certaines dépêches (³).

Les autres sont plus difficiles à vaincre, telle l'application simultanée de plusieurs des règles de la méthode: par exemple, des dépressions multiples existent au même jour sur l'Europe, l'étendue et la situation exacte des zones de hausse, dues à des vents convergents, et des zones de baisse, dues à des vents divergents, resteront indécises en diverses régions limitées; les zones s'enchevêtreront; la ligne de variation nulle sera incertaine et irrégulière. Il est d'ailleurs presque impossible de prévoir, par la méthode seule, la formation, sur place ou près des côtes, de certaines bourrasques, comme celle du 20 mars dernier. En d'autres jours, assez nombreux encore, le peu de vitesse des vents divergents ou convergents laisse le météorologiste sans bases suffisantes. Et cependant la prévision doit se faire!

Passons maintenant à la prédiction du temps, dans le sens le plus large du mot : état du ciel, température, pluie, orages, brouillards, gelées blanches, vent (direction et force selon les régions). Ces phénomènes ont été prévus chaque jour en même temps que la variation de pression, à laquelle ils se rattachent intimement, avec une probabilité supérieure à 80 pour 100.

⁽¹⁾ Les Iles Britanniques ne transmettent les observations que de 6 stations; 9 au moins seraient nécessaires. En Russie, dans les Balkans, le manque d'observations est encore plus grand.

⁽²⁾ L'extension de la télégraphie sans fil, déjà réalisée en Angleterre, remédiera bientôt à cette importante lacune.

⁽³⁾ Les erreurs de transmission pourraient sans doute être diminuées.

La vérification de toutes nos prévisions a donné, pour le dernier semestre d'hiver, une moyenne globale de 86 pour 100 de succès, qui se répartissent ainsi :

Octobre 1913	85 pour 100
Novembre »	83 »
Décembre »	
Janvier 1914	87 »
Février »	86 »
Mars »	87 »
Moyenne	86 pour 100

Un tel pourcentage n'avait jamais été atteint, avant 1913, dans aucun Bureau central météorologique.

En résumé, nous pouvons considérer comme établis par l'expérience les faits suivants :

- 1º L'avenir des bourrasques peut être prévu 24 heures d'avance, avec une probabilité de 89 pour 100;
- 2º La variation de pression peut être déterminée, d'un point central tel que Paris, pour les diverses régions de l'Europe, avec une proportion de succès voisine de 86 pour 100;
- 3° Les variations corrélatives du temps seront prévues avec une probabilité un peu moindre, mais supérieure à 80 pour 100.

Il paraîtra sans doute que ces résultats, hier encore regardés comme impossibles, au moins quant à la prévision des variations de pression, sont favorables aux idées que nous soutenons depuis 24 ans.

A 16 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures et quart.

G. D.